

CHARLES CARNEIRO

COMPARAÇÃO DE CINCO MÉTODOS DE ANÁLISE
QUÍMICA FOLIAR UTILIZANDO ERVA-MATE
(*Ilex Paraguariensis* St. Hill) COMO
MATRIZ ANALÍTICA

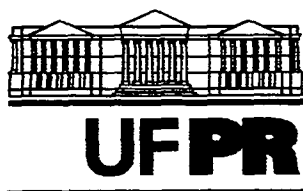
Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração Ciência do Solo, do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de "Mestre em Ciência do Solo".

Orientador: Prof. Dr. Carlos Bruno Reissmann

Co-orientador: Prof. Dr. Renato Marques

CURITIBA

2001

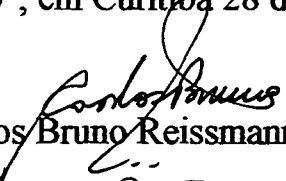


MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE SOLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA: CIÊNCIA DO SOLO(MESTRADO) e
MONITORAMENTO, MODELAGEM E GESTÃO AMBIENTAL(DOUTORADO)
Rua dos Funcionários, 1540-Curitiba/PR-80035-050-Fone/Fax 41-350-5648
E-mail: pgcisol@agrarias.ufpr.br

P A R E C E R

Os Membros da Comissão Examinadora, designados pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo", para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado, apresentada pelo candidato **CHARLES CARNEIRO**, com o título: "**Comparação de cinco métodos de análise química foliar utilizando erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.) como matriz analítica**", para obtenção do grau de Mestre em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo" do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após haver analisado o referido trabalho e arguido o candidato, são de Parecer pela "**APROVAÇÃO**" da Dissertação, com o conceito "**A**", completando assim, os requisitos necessários para receber o diploma de **Mestre em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo"**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo", em Curitiba 28 de março de 2001.


Prof. Dr. Carlos Bruno Reissmann, Presidente


Profa. Dra. Regina Rosa Fernandes, Iª Examinadora


Prof. Dr. Renato Marques, II Examinador.



Aos meus pais

SEBASTIÃO e LYDIA,

pela formação e pelo exemplo de vida e luta,

A minha irmã

GISÉLI,

pela força e incentivo.

DEDICO.

BIOGRAFIA

CHARLES CARNEIRO, filho de Sebastião Rosa Carneiro e Lydia Carneiro, nasceu em 18 de setembro de 1974, na cidade de Porto União, Estado de Santa Catarina.

No ano de 1989 ingressou na Escola Agrotécnica Federal de Concórdia – SC, formando-se Técnico em Agropecuária em 1991.

Em 1993, iniciou o curso de Engenharia Agrônoma da Universidade Federal do Paraná, graduando-se no ano de 1998.

Ingressou, em 1999, no curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Paraná - nível Mestrado – área de concentração Nutrição de Plantas.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força e luz para superar todas as dificuldades na realização deste curso.

Ao curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela acolhida e contribuição à formação científica.

Em especial ao Professor Dr. Carlos Bruno Reissmann, pela amizade, atenção, incentivo e orientação.

Ao professor Dr. Renato Marques pela amizade, apoio e orientação.

Aos professores do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, pela amizade e atenção prestadas.

Aos laboratoristas Aldair Marty Munhoz e Flori Roberto Margraf Barberi, à colega Ana Paola Sotomaior e a Matilde Comniski, pela amizade e colaboração.

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA na pessoa do Sr. Coelho Neto, pela atenção e colaboração.

A minha família pelo constante apoio, incentivo e compreensão.

Com carinho à Anne Helen de Paula Nishimura, pelo incentivo e apoio em todos os momentos.

Aos colegas de curso, Josinei, Sérgio, Andréia, José, João Manoel, Carol e Gilsom, pelo apoio e sincera amizade.

E a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE QUADROS.....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO.....	3
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	4
3.1 ANÁLISE DE MULTI-ELEMENTOS EM TECIDO FOLIAR.....	4
3.1.1 Fatores que Influenciam na Amostragem.....	4
3.1.1.1 Tipo de tecido	4
3.1.1.2 Idade da folha e posição da copa.....	4
3.1.1.3 Variações genéticas	5
3.1.1.4 Variações sazonais.....	5
3.1.1.5 Variações na folha	6
3.2 INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO.....	7
3.2.1 Espectroscopia Atômica.	7
3.2.1.1 Processo de espectroscopia atômica.....	8
3.2.1.2 Emissão de chama	10
3.2.1.3 Absorção atômica de chama.....	11
3.2.3 Comparações entre Absorção e Emissão de chama	14
3.3 LIMITES DE DETECÇÃO.....	15
3.4 FATORES QUE PODEM INTERFERIR NA DETERMINAÇÃO ANALÍTICA	16
3.4.1 Erros.....	16
3.4.2 Exatidão e Precisão.....	17
3.4.3 Erro de Análise	17
3.4.4 Sinal e Ruído	18

3.5 INTERFERÊNCIAS ANALÍTICAS.....	18
3.5.1 Interferência na Matriz.....	20
3.5.2 Interferências Químicas	21
3.5.3 Interferências na Ionização.....	22
3.5.4 Absorção de fundo	23
3.5.5 Interferência espectral	24
3.6 POSSÍVEIS INTERFERÊNCIAS.....	24
3.6.1 Potássio.....	24
3.6.2 Cálcio	25
3.6.3 Magnésio	25
3.6.4 Manganês.....	26
3.6.5 Ferro	26
3.6.6 Cobre	26
3.6.7 Zinco	26
3.6.8 Alumínio.....	27
3.7 SENSIBILIDADE	28
3.8 MÉTODOS DE DESTRUÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	32
3.8.1 Via Úmida	32
3.8.1.1 Reações envolvendo os ácidos nítrico e perclórico.....	37
3.8.2 Via Seca.....	40
3.8.2.1 Reações envolvendo incinerações em forno-mufla	44
3.8.3 Métodos de Extração.....	44
3.8.3.1 Reações envolvendo extração com HCl.....	46
4 MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ ANALÍTICA.....	48
4.1.1 Espécie	48
4.1.2 Característica do Experimento a Campo.....	48
4.1.3 Seleção de Amostras no Campo	48
4.1.4 Procedimento de Coleta	49

4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE	50
4.2.1 Descontaminação	50
4.2.2 Secagem.....	50
4.2.3 Seleção de Folhas.....	50
4.2.4 Tamanho de Partículas	50
4.3 METODOLOGIAS ANALÍTICAS.....	51
4.3.1 Digestão via úmida nitro-perclórica:	51
4.3.2 Digestão via seca em cadinhos de porcelana:	52
4.3.3 Digestão via seca em cadinhos de platina:.....	52
4.3.4 Extração via úmida em HCl 1 mol/L:.....	53
4.3.5 Extração via úmida em HCl 1 mol/L+d.....	53
4.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	54
4.4.1 Análise de Variância	54
4.4.2 Análises de Regressão e Correlação	55
4.4.3 Análise de Precisão dos Métodos	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 FONTES DE VARIAÇÃO	56
5.1.1 Efeito de Métodos.....	56
5.1.1.1 Digestão úmida nitro-perclórica	56
5.1.1.2 Digestão em cadinhos de porcelana.....	58
5.1.1.3 Digestão em cadinhos de platina	59
5.1.1.4 Extração em HCl 1 mol/L	61
5.1.1.5 Extração em HCl 1 mol/L+d	63
5.1.2 Efeito de Blocos.....	64
5.1.3 Efeito da Saturação por bases.....	64
5.1.4 Efeito da Interação: Métodos x Saturação	66
5.2 DESDOBRAMENTO TUKEY (5%).....	66
5.2.1 Comparação entre médias fator A para um mesmo fator B.....	67
5.2.2 Comparação entre médias fator B para um mesmo fator A.....	68

5.3 REPETIBILIDADE	69
5.4 PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO	71
5.4.1 Potássio	72
5.4.2 Cálcio	72
5.4.3 Magnésio	73
5.4.4 Manganês	74
5.4.5 Ferro	74
5.4.6 Cobre	76
5.4.7 Zinco	77
5.4.8 Alumínio	78
5.5 VARIABILIDADE ENTRE MÉTODOS	80
5.6 RELAÇÕES ENTRE MÉTODOS	82
5.6.1 Digestão Nitro-perclórica x Digestão em Cadinhos de Porcelana	85
5.6.2 Digestão Nitro-perclórica x Digestão em Cadinhos de Platina	87
5.6.3 Digestão Nitro-perclórica x Extração em HCl 1 mol/L	87
5.6.4 Digestão Nitro-perclórica x Extração em HCl 1 mol/L+d	90
5.6.5 Digestão em Cadinhos de Porcelana x Digestão em Cadinhos de Platina	92
5.6.6 Digestão em Cadinhos de Porcelana x Extração em HCl 1 mol/L	94
5.6.7 Digestão em Cadinhos de Porcelana x Extração em HCl 1 mol/L+d	94
5.6.8 Digestão em Cadinhos de Platina x Extração em HCl 1 mol/L	97
5.6.9 Digestão em Cadinhos de Platina x Extração em HCl 1 mol/L+d	97
5.6.10 Extração em HCl 1 mol/L x Extração em HCl 1 mol/L+d	100
5.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	102
6 CONCLUSÕES	104
7 SUPOSIÇÕES E RECOMENDAÇÕES	106
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	108
9 APÊNDICES	114

LISTA DE TABELAS

1. CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS EM MILHO DE ACORDO COM A DISTRIBUIÇÃO NA LÂMINA FOLIAR	6
2. LIMITES DE DETECÇÃO NA EMISSÃO E ABSORÇÃO DE CHAMA.....	14
3. PONTOS DE EBULIÇÃO DE VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO PERCLÓRICO AQUOSO.....	34
4. POTENCIAL DE OXIDAÇÃO GRADATIVO DO ÁCIDO PERCLÓRICO EM CELULOSE	39
5. NÚMERO MÍNIMO DE ÁRVORES POR PARCELA SEGUNDO A FÓRMULA DE STEIN.....	49
6. TESTE DE MÉDIAS PARA CONCENTRAÇÃO FOLIAR DOS ELEMENTOS EM FUNÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE QUÍMICA FOLIAR UTILIZADO.....	57
7. TESTE DE MÉDIAS PARA CONCENTRAÇÃO FOLIAR DOS ELEMENTOS EM FUNÇÃO DOS NÍVEIS DE SATURAÇÃO.....	66
8. TESTE DE REPETIBILIDADE (DP e CV) PARA OS ELEMENTOS EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA APLICADA.....	71
9. COEFICIENTES DE VARIAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS EMPREGADOS, EM FUNÇÃO DO ELEMENTO QUÍMICO E DA AMOSTRA.....	81

LISTA DE FIGURAS

1. DIAGRAMA DE UM FOTÔMETRO DE CHAMA	10
2. CURVA PADRÃO PARA ANÁLISE QUANTITATIVA EM FOTOMETRIA DE CHAMA.....	11
3. (a) DIAGRAMA HIPOTÉTICO DE NÍVEIS DE ENERGIA MOSTRANDO QUATRO NÍVEIS ELETRÔNICOS E AS TRANSIÇÕES POSSÍVEIS DENTRO DESSES NÍVEIS. (b) ESPECTRO DE LINHAS DE ABSORÇÃO. CADA LINHA PRESENTE EM (a) CORRESPONDE A UMA LINHA ESPECTRAL EM (b). (c) TRANSIÇÃO DE ESTADOS ELETRÔNICOS MAIS ALTOS PARA NÍVEIS MAIS BAIXOS. (d) ESPECTRO DE LINHAS DE EMISSÃO RESULTANTES DA TRANSIÇÃO EM (c).....	12
4. DIAGRAMA DE UM EQUIPAMENTO DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA.....	14
5. SINAIS VERSUS COMPRIMENTO DE ONDA COM DIFERENTES NÍVEIS DE RUÍDO. (a) RUÍDO NÃO DETECTÁVEL; (b) RUÍDO MODERADO; (c) RUÍDO ALTO.....	19
6. DIAGRAMA DO PROCESSO DO ÁTOMO EM SOLUÇÃO ATÉ A IONIZAÇÃO.....	21
7. GRÁFICO COMPORTAMENTO DA VARIÁVEL MÉTODOS EM FUNÇÃO DO NÍVEL DE SATURAÇÃO.....	68
8. GRÁFICO COMPORTAMENTO DA VARIÁVEL SATURAÇÃO POR BASES EM FUNÇÃO DO MÉTODO APLICADO.....	69
9. GRÁFICO PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO PARA POTÁSSIO EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA.....	72
10. GRÁFICO PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO PARA CÁLCIO EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA.....	73
11. GRÁFICO PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO PARA MAGNÉSIO EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA.....	74
12. GRÁFICO PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO PARA MANGANÊS EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA.....	75
13. GRÁFICO PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO PARA FERRO EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA.....	76
14. GRÁFICO PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO PARA COBRE EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA.....	77

15. GRÁFICO PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO PARA ZINCO EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA.....	78
14. GRÁFICO PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO PARA ALUMÍNIO EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA.....	79
16. DIAGRAMAS DE DISPERSÃO PARA A RELAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS: DIGESTÃO VIA ÚMIDA NITRO-PERCLÓRICA x DIGESTÃO VIA SECA EM CADINHOS DE PORCELANA.....	86
17. DIAGRAMAS DE DISPERSÃO PARA A RELAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS: DIGESTÃO VIA ÚMIDA NITRO-PERCLÓRICA x DIGESTÃO VIA SECA EM CADINHOS DE PLATINA.....	88
19. DIAGRAMAS DE DISPERSÃO PARA A RELAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS: DIGESTÃO VIA ÚMIDA NITRO-PERCLÓRICA x EXTRAÇÃO EM HCl 1 mol/L... ..	89
20. DIAGRAMAS DE DISPERSÃO PARA A RELAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS: DIGESTÃO VIA ÚMIDA NITRO-PERCLÓRICA x EXTRAÇÃO EM HCl 1 mol/L+d.. ..	91
21. DIAGRAMAS DE DISPERSÃO PARA A RELAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS: DIGESTÃO VIA SECA EM CADINHOS DE PORCELANA x DIGESTÃO VIA SECA EM CADINHOS DE PLATINA.....	93
22. DIAGRAMAS DE DISPERSÃO PARA A RELAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS: DIGESTÃO VIA SECA EM CADINHOS DE PORCELANA x EXTRAÇÃO EM HCl 1 mol/L.....	95
23. DIAGRAMAS DE DISPERSÃO PARA A RELAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS: DIGESTÃO VIA SECA EM CADINHOS DE PORCELANA x EXTRAÇÃO EM HCl mol/L+d.....	96
22. DIAGRAMAS DE DISPERSÃO PARA A RELAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS: DIGESTÃO VIA SECA EM CADINHOS DE PLATINA x EXTRAÇÃO EM HCl 1 mol/L.....	98
24. DIAGRAMAS DE DISPERSÃO PARA A RELAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS: DIGESTÃO VIA SECA EM CADINHOS DE PLATINA x EXTRAÇÃO EM HCl 1 mol/L+d.....	99
25. DIAGRAMAS DE DISPERSÃO PARA A RELAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS: EXTRAÇÃO EM HCl 1 mol/L x EXTRAÇÃO EM HCl 1 mol/L+d.....	101

LISTA DE QUADROS

1. RESUMO DAS POSSÍVEIS INTERFERÊNCIAS PRESENTES NO PROCESSO27	
DE LEITURA EM ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	
2. PROCEDIMENTOS DE DIGESTÃO ÁCIDA PARA DESTRUIÇÃO DE	
MATERIAL ORGÂNICO EM TECIDOS DE PLANTAS.....36	
3. DESTRUIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM TECIDOS DE PLANTAS	
ATRAVÉS DE OXIDAÇÃO POR ALTA TEMPERATURA EM FORNO-MUFLA.....43	
4. MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM TECIDOS	
DE PLANTAS, UTILIZANDO HCL 1 mol/L COMO AGENTE EXTRATOR.....45	
5. VALORES DE “F” PARA A FONTE DE VARIAÇÃO “MÉTODOS”,	
SEGUNDO ARRANJO AMOSTRAL EM PARCELAS SUB-DIVIDIDAS.....56	
6. VALORES DE “F” PARA A FONTE DE VARIAÇÃO “BLOCOS”,	
SEGUNDO ARRANJO AMOSTRAL EM PARCELAS SUB-DIVIDIDAS.....64	
7. VALORES DE “F” PARA A FONTE DE VARIAÇÃO “SATURAÇÃO POR	
BASES”, SEGUNDO ARRANJO AMOSTRAL EM PARCELAS SUB-DIVIDIDAS.....65	
8. VALORES DE “F” PARA A FONTE DE VARIAÇÃO “INTERAÇÃO	
MÉTODOS x SATURAÇÃO POR BASES”, SEGUNDO ARRANJO AMOSTRAL	
EM PARCELAS SUB-DIVIDIDAS.....66	
9. COMPARAÇÃO ENTRE MÉDIAS DE TRATAMENTOS FATOR “A”, PARA	
UM MESMO NÍVEL DO FATOR “B”.....67	
10. COMPARAÇÃO ENTRE MÉDIAS DE TRATAMENTOS FATOR “B”,	
PARA UM MESMO NÍVEL DO FATOR “A”.....68	
11. MATRIZES DE CORRELAÇÕES PARA POTÁSSIO, CÁLCIO, MAGNÉSIO	
E ALUMÍNIO.....83	
12. MATRIZES DE CORRELAÇÕES PARA FERRO, MANGANÊS, COBRE E	
ZINCO.....84	

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo comparar cinco metodologias de análise química foliar e suas relações para análise de K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn e Al. As amostras foram coletadas a partir de um experimento a campo com calagem em erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill), localizado no município de Pinhais - PR. Os métodos avaliados foram: digestão úmida nitro-perclórica, digestão seca em cadinhos de porcelana, digestão seca em cadinhos de platina, extração úmida em HCl 1mol/L e extração úmida em HCl 1mol/L+d (d = diluição 1:3). As amostras em laboratório foram avaliadas segundo um arranjo em parcelas sub-divididas, tendo como tratamentos-fator A, as 5 metodologias de análise química propostas; e como tratamentos-fator B, os níveis de saturação por bases do experimento a campo. Todos os elementos avaliados no trabalho foram significativos ($F_{0,01}$) para a variável métodos. Os métodos digestão nitro-perclórica, digestão em cadinhos de porcelana, extração em HCl 1mol/L e extração em HCl 1mol/L+d apresentaram altas solubilizações para a maioria dos elementos. O método de extração HCl 1 mol/L+d foi superior ao método HCl 1mol/L para os elementos K, Mg, Mn, Fe, Zn e Al. As determinações para Fe nos métodos de extração foram baixas. O método de digestão via seca em cadinhos de porcelana apresentou baixos valores para as concentrações de Ca, Zn e Cu. Na digestão via seca em cadinhos de platina, as determinações foram baixas para todos os elementos experimentados. Foram também estabelecidas correlações lineares simples e equações de regressão linear para todas as metodologias e elementos propostos, atestando altas correlações entre todos os métodos para os elementos K, Mg, Mn, Zn e Al. Os elementos Ca e Cu apresentaram baixos coeficientes de correlação para a maioria das relações testadas. O elemento Fe não demonstrou alta correlação para nenhuma das relações entre métodos testadas, e apresentou variabilidade alta nos testes de repetibilidade. A composição físico-química da matriz analítica pode influenciar os processos de digestão e extração, e também o procedimento de leitura. Foram observadas interferências na determinação de Zn em soluções com concentrações elevadas de Fe. A partir da análise dos resultados, acredita-se que erros determinados e indeterminados aconteceram nas marchas analíticas. A análise da correlação e a quantificação proporcional solubilizada em cada método são as principais ferramentas para comparar metodologias analíticas.

ABSTRACT

The purpose of this paper was to compare five methodologies for foliar chemical analysis and their relations with K, Ca, Mg and Al determination in a liming experiment with mate tea tree (*Ilex paraguariensis* St. Hil.), implemented in the municipality of Pinhais, Paraná State. The evaluated methods were: nitric-perchloric wet digestion, dry ashing in porcelain crucibles, dry ashing in platinum crucibles, wet extraction with HCl 1 mol L⁻¹ and wet extraction with HCl 1 mol L⁻¹+d (d = dilution 1:3). In the laboratory the statistical evaluation was developed according to a split plot design, where the five methods were considered as factor A, and the base saturation levels implemented in the field experiment being the factor B. All tested variables presented significant differences ($F_{0,01}$) according to the different chemical procedures. Except the dry ashing in platinum crucibles, all methods showed high solubilities for most of the elements. The extraction method using HCl 1+d mol/L was higher than HCL 1 mol/L method for K, Mg, Mn, Fe, Zn and Al. The determination of Fe in the extraction methods showed lower values. Lower values were also observed for Ca, Zn and Cu in the dry ashing method, using porcelain crucibles. In the platinum crucibles, the dry ashing showed lower values for all elements tested. Simple linear correlations were established for all elements among the different analytical methods. High correlation coefficients were detected for K, Mg, Mn, Zn and Al. Ca and Cu showed lower correlation, while Fe presented the poorest correlation among methods, possibly due to the high variability, observed in the repeated analyses. The physical-chemical composition of the analytical matrix may interfere in the extraction/digestion process, and also in the detection procedure by AAS, as observed for Zn, influenced by high Fe concentration. Based on the obtained results, it is supposed that determined and undetermined errors occurred during the procedures. Finally, correlation analysis, considering precise solubilization by each method, represent an important tool for testing and comparing analytical methods.

1 INTRODUÇÃO

Existem vários métodos disponíveis capazes de determinar a concentração dos elementos químicos em tecidos de plantas. Alguns métodos utilizam-se da digestão, que é a destruição total da matéria orgânica, convertendo os elementos à forma solúvel (oxidação via ácido ou forno-mufla); enquanto outros promovem a liberação dos elementos através da extração destes do tecido previamente desidratado (solubilização com agente extrator). Outro procedimento relativamente recente é a solubilização em forno microondas. Esta técnica vem sendo bastante utilizada por diminuir consideravelmente o tempo de digestão. No entanto, também é uma técnica de destruição da matéria orgânica.

Ao longo dos últimos anos, pesquisas e trabalhos têm conseguido significativos avanços no que diz respeito à análise química de tecidos. Os procedimentos atendem a uma gama maior de elementos, as técnicas de determinação ganharam em agilidade e confiabilidade, tornaram-se mais rápidas e precisas. Porém, ainda são relativamente poucos os trabalhos sobre análise de elementos químicos sem o uso de digestão.

Independentemente do tipo de digestão ou extração a ser utilizado, sempre se deve considerar, entre outros, a natureza do material analisado, a sensibilidade requerida no processo, o grau de recuperação dos elementos passíveis de perda, a dificuldade na dissolução, o tempo hábil para execução da análise, e a capacidade e habilidade do laboratório e manipulador em utilizar tal procedimento técnico.

Na busca de encontrar o mais confiável e efetivo método de determinação foliar, torna-se necessário considerar e saber interpretar os possíveis erros analíticos envolvidos no processo, conhecer o comportamento dos elementos, assim como do extrator e/ou oxidante utilizados.

Ainda, no que se refere à análise do tecido foliar, outra etapa importante para a determinação dos elementos em solução são os tipos de equipamentos utilizados. Na grande maioria das determinações utiliza-se a espectroscopia de absorção atômica ou de emissão atômica, com as suas respectivas vantagens e limitações. Recentemente,

aparelhos de espectroscopia de emissão atômica com acoplamento de indução de plasma (ICP) vêm sendo bastante utilizados.

É difícil prever com segurança qual é o método de solubilização do conteúdo foliar que melhor propicia simplicidade e confiabilidade à baixos índices de erro nos resultados encontrados. Vários pesquisadores, no intuito de aprimorar novas técnicas, vêm testando ao longo do tempo inúmeros processos e as relações existentes entre eles. Contudo, os dados obtidos ainda não são suficientes, devido à enorme complexidade do assunto. Encontrar o método mais simples, mais preciso, em todas as etapas que envolve um processo de determinação analítica quantitativa, foi, é e continuará sendo, tema da maior relevância para analistas de tecidos de plantas.

2 OBJETIVO

Comparar diferentes métodos de análise de tecidos em plantas de *Ilex paraguariensis* através da digestão via úmida, extração via úmida e digestão via seca e suas variações, na determinação de K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn e Al.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ANÁLISE DE MULTI-ELEMENTOS EM TECIDO FOLIAR

O estado nutricional de uma planta tem relação direta com sua capacidade e desempenho produtivo. A análise de tecidos de plantas visa determinar em que condições nutricionais uma planta se encontra, solucionando muitos problemas (por exemplo crescimento), e ajudando a melhor entender os mecanismos fisiológicos que regem o ciclo de vida de um vegetal.

Embora muitos fatores possam afetar uma determinação analítica, desde a coleta e amostragem até fatores ambientais e genéticos, controlar todos estes fatores é humanamente impossível. No entanto, a procura pela perfeição, deve sempre ser mantida constante.

3.1.1 Fatores que Influenciam na Amostragem.

A validade de uma determinação analítica depende muito da eficiência da amostragem. No intuito de conseguir amostras que sejam representativas da situação, alguns itens devem ser observados:

3.1.1.1 Tipo de tecido

A seleção do órgão ou tecido para análise envolve muitos critérios, mas principalmente o elemento que se deseja determinar. A amostragem realizada de maneira correta, é fundamental para o sucesso da análise, independentemente da técnica analítica utilizada.

3.1.1.2 Idade da folha e posição da copa

Cada elemento requer um determinado tipo de folha ou tecido para melhor representar a condição nutricional em que se encontra na planta, pois cada elemento tem sua concentração diferenciada em função da idade e posicionamento na planta, entre outros.

Alguns trabalhos relacionando a idade da copa com teores nutricionais obtiveram bons resultados, como VAN DEN DRIESSECHE citado por MEAD (1984), com *Pinus radiata*. Segundo MEAD (1984), para os elementos N, K, P e Mg, as folhas mais velhas são indicadas para coleta, porém, novamente VAN DEN DRIESSECHE citado por MEAD (1984), não encontrou boas correlações entre crescimento e concentração de nutrientes em folhas mais velhas. Isto significa que variações freqüentemente ocorrem, influenciadas por uma série de fatores (de planta para planta, condições climáticas, idade cronológica, etc). Portanto, dados encontrados em tabelas de interpretação são bastante específicos e requerem total atenção quando da sua utilização.

3.1.1.3 Variações genéticas

Este tipo de variação é de difícil controle, e dependerá do tipo de população a ser amostrada. A carga genética tem influência direta sobre a concentração dos elementos, em qualquer espécie vegetal. Segundo MEAD (1984), os elementos que geralmente apresentam menor variação são os macronutrientes e Cu, exceto Ca (± 5 a 10%), enquanto que Ca e os demais micronutrientes têm uma variação maior.

3.1.1.4 Variações sazonais

É sabido que as concentrações dos elementos nos tecidos variam de acordo com a época do ano e a condição da atividade fisiológica do vegetal (REISSMANN et al., 1985). Os elementos que têm maior mobilidade são os que apresentam maior variação. KNIGHT² citado por MEAD (1984) considerou Cu como elemento mais estável e Zn o mais variável. Tanto diminuição como acúmulos nas concentrações de nutrientes recebem influencia das variações sazonais, e podem significar possíveis indícios de alterações fisiológicas na planta.

¹ VAN DEN DRIESSECHE, R. Bot. Rev.; v. 40, p. 347-394; 1974.

² KNIGHT, P. J. N.Z.J. For. Sci., v. 8, p. 351-368; 1978.

A tendência é que os elementos se encontrem mais estáveis nos períodos de inverno e outono, onde a atividade fisiológica é consideravelmente reduzida, dependendo do tipo de planta (MEAD, 1984).

3.1.1.5 Variações na folha

Podem ocorrer variações de acordo com a idade da folha em função da redistribuição e mobilidade do elemento. Ao longo da lâmina foliar as concentrações de alguns elementos sofrem variações (TABELA 1). Segundo JONES JR (1991), N, Ca, B, Cu, Fe, Mn e Zn são os elementos que apresentam as maiores variações. A tendência é encontrar maiores teores no ápice da folha, segundo um gradiente de concentração, a exemplo do milho.

TABELA 1. CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS EM FOLHAS DE MILHO DE ACORDO COM A POSIÇÃO NA LÂMINA FOLIAR

Elemento	Folha inteira	Seção foliar			
		Ápice	Metade sup.	Metade inf.	Base
		g/kg			
N	29,3	32,0	36,5	27,5	19,5
P	2,2	2,2	2,3	2,5	1,8
K	12,2	12,6	11,9	14,4	12,3
Ca	4,8	7,5	5,8	4,8	3,5
Mg	3,9	4,0	4,1	4,5	4,0
		mg/kg			
B	11	25	14	8	6
Cu	9	12	10	10	8
Fe	96	110	102	75	57
Mn	73	124	79	62	49
Zn	22	30	22	22	18

FONTE: JONES JR; J.B.; WOLF, B.; MILLS, H.A.; Plant Analysis Handbook. Georgia, USA, 214 p, 1991

Considerando-se a amostragem, além dos fatores mencionados anteriormente, as condições climáticas, fertilidade do solo, concentração de outros nutrientes,

condições de estresse, pragas, doenças e competição, são fatores que incidem direta ou indiretamente sobre a concentração foliar de um determinado elemento (MEAD, 1984 e JONES JR; WOLF; MILLS, 1991). O principal objetivo em análise de plantas é minimizar o máximo possível o erro, que está presente em todas as etapas de uma determinação analítica, desde a amostragem até a leitura da concentração. Portanto uma amostragem realizada de forma correta tem relevante importância nas determinações analíticas.

3.2 INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO

Os procedimentos, em sua grande maioria, utilizam espectroscopia de absorção atômica ou emissão para determinar a maioria dos elementos minerais em tecidos de plantas, quer por digestão via seca ou via úmida.

É difícil determinar com segurança qual método analítico é mais indicado e qual apresenta menor variação no momento de se proceder a análise. Vários pesquisadores têm testado inúmeras técnicas, bem como, qual a relação existente entre elas (KENWORTHY; MILLER; MATHIS, 1956, BOWEN, 1967 e JONES; ISAAC, 1969), no entanto, devido às inúmeras pesquisas, já existem aparelhos e métodos de leitura bem estabelecidos e de certa forma precisos. Hoje, as pesquisas têm dado maior ênfase em avaliar quais procedimentos de solubilização do conteúdo foliar proporcionam simplicidade, confiabilidade e segurança nos resultados obtidos (JONES JR; WOLF; MILLS, 1991).

3.2.1 Espectroscopia Atômica.

Essa técnica de determinação de elementos químicos envolve a absorção ou emissão de luz por átomos, causada pela absorção de uma determinada forma de energia, alterando a estabilidade da configuração eletrônica. Essa alteração que torna o átomo menos estável promove a excitação de elétrons. Após este estado de instabilidade o átomo imediatamente retorna à forma estável. Esse processo gera liberação de energia em quantidades proporcionais àquelas absorvidas na excitação, e

esses comprimentos de onda gerados são próprios, característicos de cada elemento. Portanto cada comprimento de onda produzido corresponde à um determinado elemento.

A energia absorvida ou emitida no processo é mensurada e aplicada à três campos da espectroscopia atômica: absorção, emissão ou ainda plasma. No caso da emissão atômica, a amostra recebe uma carga de energia, produzindo a excitação dos elétrons, aptos a emitir luz. Caso o átomo absorva luz, com comprimento de onda específico, para atingir o estado de excitação, o processo é chamado de absorção atômica

Em emissão atômica, a energia de excitação é gerada por uma chama; já o processo de absorção atômica, por sua vez, utiliza principalmente uma lâmpada (cátodo oco) como fonte de energia. Existem lâmpadas que emitem espectro de um só elemento, como também lâmpadas para vários elementos (emitem espectros de mais de um tipo de átomo), ficando à cargo do monocromador selecionar o comprimento de onda desejado.

O processo que utiliza lâmpada de cátodo oco para análise simples, ou seja, de somente um elemento cada vez, é mais confiável, pois produz uma intensidade de emissão superior à lâmpada para análise de multi-elementos, que compromete a análise quando uma maior precisão é exigida (BEATY, 1978).

Com o aparecimento do computador, foram desenvolvidos equipamentos que utilizam processadores altamente especializados nas determinações químicas. Dentre outros, a automatização proporcionou agilidade e confiabilidade às análises, calibrando e tornando estas curvas de calibração mais precisas; até mesmo curvas não-lineares fornecem resultados e correlações entre dados de absorbância e concentração com maior exatidão.

3.2.1.1 Processo de espectroscopia atômica

A **atomização e excitação** da amostra são processos de extrema importância para que a marcha analítica obtenha a precisão esperada. Dentre os meios mais

utilizados para promover atomização e excitação estão a chama e/ou fonte de luz KENKEL (1994).

A **chama** é a maneira utilizada pela maioria das atomizações; além de “Sampling Boat”, “Delves Cup”, “geração de Hidritos” e vapor frio de mercúrio que geram vapor atômico, e ainda, “inductively coupled plasma” (ICP) e faísca ou arco através de par de eletrodos (KENKEL, 1994).

Em absorção atômica, a chama tem que se manter constante, apresentar regularidade. No entanto em fotometria de chama, emissão de luz pelos átomos não é afetada pela variação na intensidade da chama, e não há necessidade que a chama permaneça homogênea (ROBINSON, 1990)

Os **combustíveis e oxidantes** utilizados no processo de queima são escolhidos de acordo com a temperatura por eles proporcionada e também a velocidade com que são queimados. Cada elemento químico tem uma linha de trabalho (combinação: temperatura x velocidade) em que melhor se adapta o processo de determinação. Como combustível o mais utilizado ainda é o gás acetileno. As maiores variações têm ficado por conta do oxidante. O oxigênio, em conjunto com acetileno, proporciona uma temperatura alta (2827 °C), mas tem o inconveniente de queimar muito rápido. Utilizando-se o ar como oxidante obtém-se boa eficiência, porém a temperatura máxima alcançada é 2273 °C, ainda assim é o mais usado. Outra alternativa, e que vem sendo utilizado com certa frequência, é o óxido nitroso, principalmente na determinação de Al. Produz uma temperatura de chama em torno de 2627 °C (KENKEL, 1994).

Existem dois tipos de **queimadores** para a chama comumente usados: queimador de consumo total e queimador com mistura prévia “(premix)”. O primeiro modelo, bastante utilizado em fotometria de chama consiste basicamente em fazer com que o combustível, oxidante e amostra se encontrem na base da chama, porém não proporciona uma chama constante; enquanto que no segundo tipo, existe uma câmara de pré-mistura, para que haja uma homogeneização prévia, antes da amostra atingir a chama. O queimador de consumo total apresenta o inconveniente de proporcionar uma chama turbulenta e não homogênea, limitando seu uso em absorção atômica

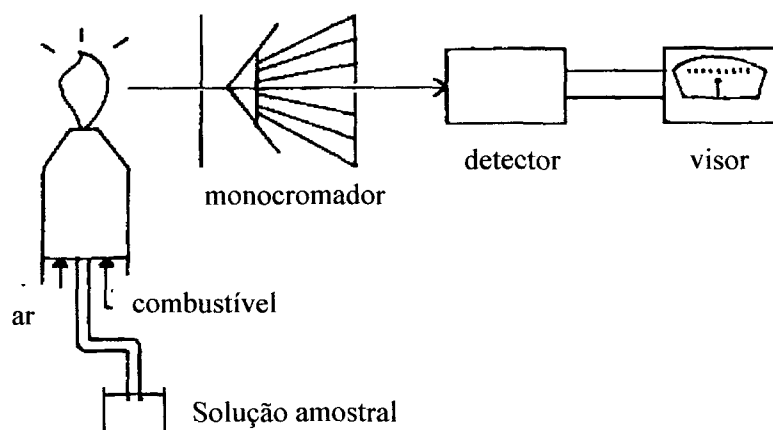
(KENKEL, 1994). Porém, há também desvantagens no uso da câmara de pré-mistura; segundo JEFFERY et al., (1992) existe o risco de explosão, já que a câmara trabalha com volumes relativamente grandes de gás; e também podem ocorrer volatilizações diferenciadas de solventes, quando se trabalha com solventes mistos.

3.2.1.2 Emissão de chama

A técnica de fotometria de chama mede a emissão de luz causada pela excitação dos átomos na chama, sem o uso de luz como fonte de energia. Segundo KENKEL (1994), os comprimentos de onda emitidos têm a mesma intensidade dos comprimentos de onda absorvidos no processo de absorção atômica de chama (FIGURA 3).

A fotometria de chama (FIGURA 1), em análise quantitativa de elementos, destina-se principalmente à determinação de metais alcalinos, que possuem espectros em chama facilmente excitáveis (JEFFERY et al, 1992).

FIGURA 1 - DIAGRAMA DE UM FOTÔMETRO DE CHAMA

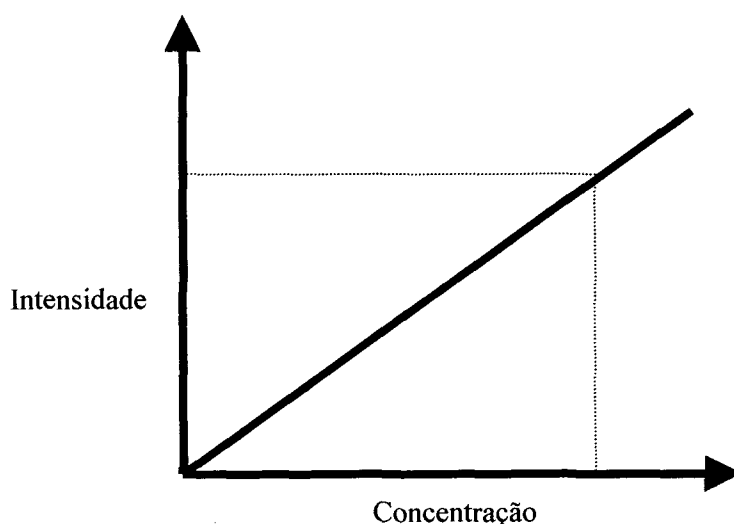


FONTE: KENKEL, J. Analytical chemistry for technicians. 2ª ed., Flórida, 1994.

O monocromador em fotometria é o componente responsável por isolar o comprimento de onda desejado da luz ambiente e também pela máxima sensibilidade a ser obtida no processo de determinação, é onde é feito o ajuste para o comprimento de onda mais intenso a ser emitido pelo átomo na chama (KENKEL, 1994).

A detecção e leitura do sinal emitido é feita por um sensor e um “display” de leitura, que o fazem assim que o sinal eletrônico atinge o detector. Estes sinais nada mais são do que medidas da intensidade de luz emitida. A intensidade de luz emitida é diretamente proporcional à concentração, obtendo uma curva padrão linearizada (FIGURA 2).

FIGURA 2 - CURVA PADRÃO PARA ANÁLISE QUANTITATIVA EM FOTOMETRIA DE CHAMA.



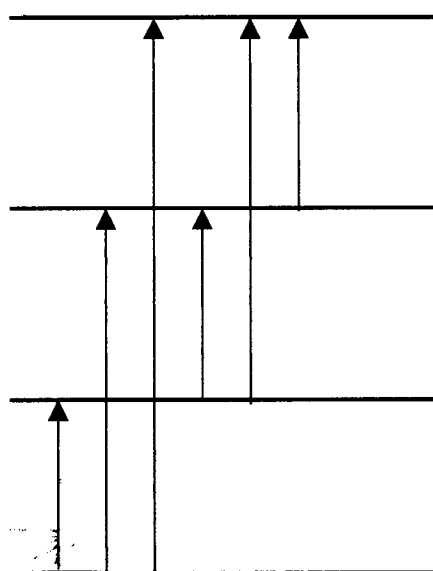
FONTE: KENKEL, J. Analytical chemistry for technicians. 2ª ed., Flórida, 1994.

3.2.1.3 Absorção atômica de chama

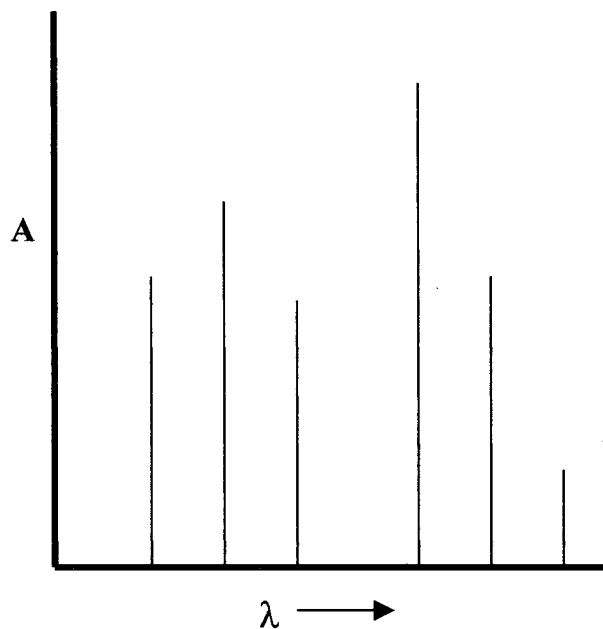
As técnicas que utilizam luz como fonte de energia para excitação dos átomos são denominadas de técnicas de absorção atômica. Estas técnicas (forno de grafite, absorção atômica de chama, etc) diferem entre os tipos de atomizadores utilizados, sendo a chama (FIGURA 4), o atomizador mais frequentemente usado.

A absorção atômica requer somente que o elemento a ser analisado, seja completamente dissociado de suas ligações químicas. Segundo ISAAC (1980), a grande maioria dos elementos é dissociada em temperaturas promovidas pela chama ar-acetileno (2300°C), caso temperatura superior seja necessária, óxido nitroso-acetileno é utilizado. Certas variações na temperatura da chama poderão afetar a determinação dos elementos.

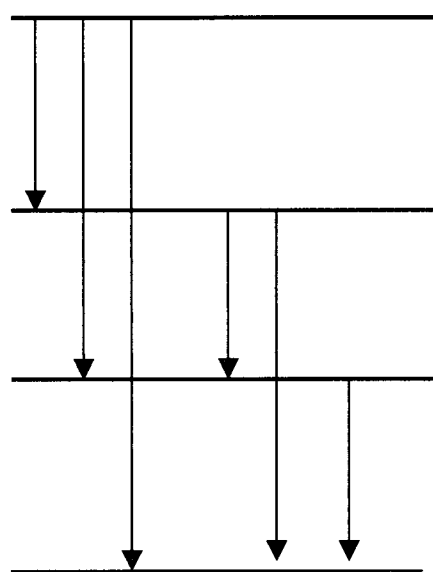
FIGURA 3 - (a) DIAGRAMA HIPOTÉTICO DE NÍVEIS DE ENERGIA MOSTRANDO QUATRO NÍVEIS ELETRÔNICOS E AS TRANSIÇÕES POSSÍVEIS DENTRO DESSES NÍVEIS. (b) ESPECTRO DE LINHAS DE ABSORÇÃO. CADA LINHA PRESENTE EM (a) CORRESPONDE A UMA LINHA ESPECTRAL EM (b). (c) TRANSIÇÃO DE ESTADOS ELETRÔNICOS MAIS ALTOS PARA NÍVEIS MAIS BAIXOS. (d) ESPECTRO DE LINHAS DE EMISSÃO RESULTANTES DA TRANSIÇÃO EM (c).



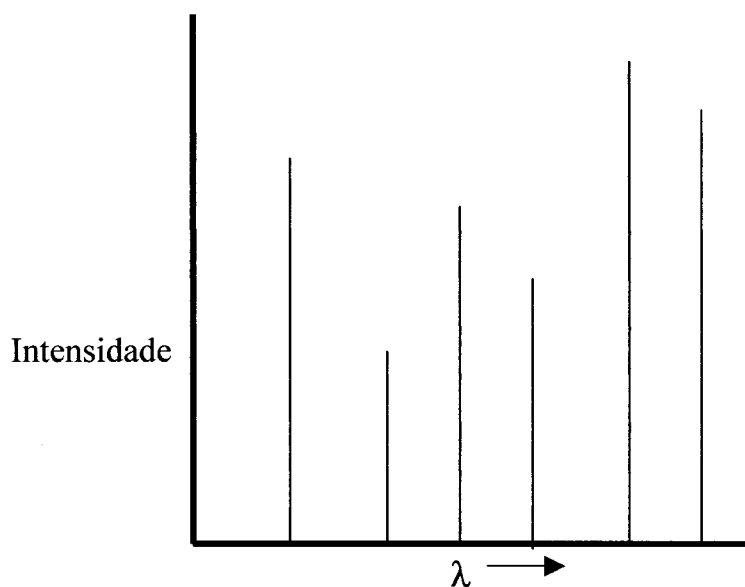
(a)



(b)



(c)



(d)

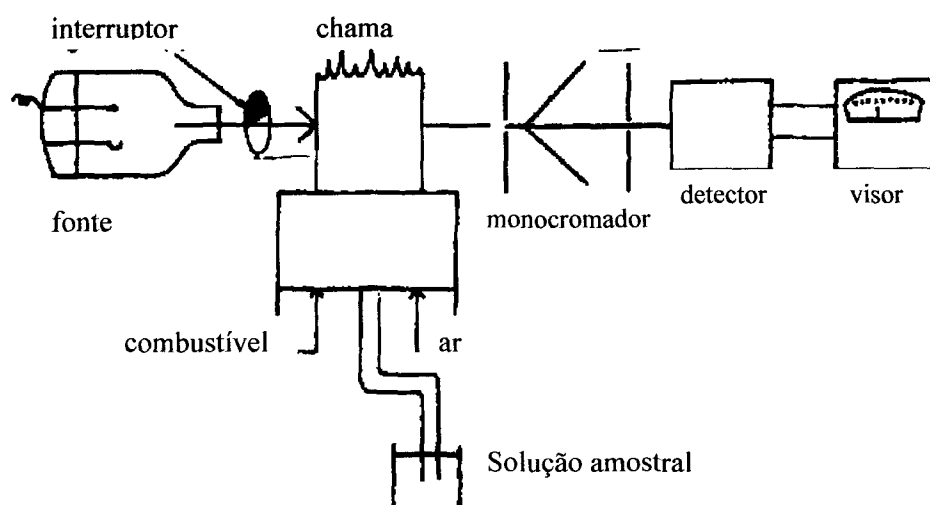
FONTE: KENKEL, J. Analytical chemistry for technicians. 2ª ed., Flórida, 1994.

É sabido que após o contato da amostra aspirada com a chama, uma percentagem muito pequena de átomos encontra-se em estado excitado num determinado instante (em média, menos que 0,01%), a variação depende da temperatura que atinge a chama. Portanto, uma grande quantidade de átomos encontra-se em estado fundamental, podendo assim, serem excitados por feixes de luz emitidos pela fonte, aumentando a eficiência de excitação significando um aspecto bastante vantajoso para a espectroscopia atômica de chama.

Uma variação do sistema de emissão de luz por feixe simples é a absorção atômica de feixe-duplo. O feixe de luz emitido é dividido e contorna a chama através de um direcionador, em seguida é retransmitido ao detector, visando eliminar possíveis variações devido à flutuações na intensidade da fonte (KENKEL, 1994).

Embora a absorção atômica ofereça muitas vantagens sobre outros métodos de análise, também tem suas limitações (ISAAC, 1980). Cada passo do processo é importante, e deve ser cuidadosamente desenvolvido, desde a preparação da solução até a calibração do aparelho.

FIGURA 4 - DIAGRAMA DE UM EQUIPAMENTO DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA.



FONTE: KENKEL, J. Analytical chemistry for technicians. 2ª ed., Flórida, 1994.

3.2.3 Comparações entre Absorção e Emissão de chama

Alguns elementos como K, Na e Ca podem ser facilmente excitados e medidos em baixas concentrações pela técnica de emissão. No entanto, a maioria dos elementos de interesse em plantas são medidos por absorção atômica, onde a sensibilidade é igual ou superior.

TABELA 2 – LIMITES DE DETECÇÃO NA EMISSÃO E ABSORÇÃO DE CHAMA*.

Elemento	Emissão, ppm	Absorção, ppm	Absorção, ppm
		(Chamas convencionais)	(N ₂ O/C ₂ H ₂)
Alumínio	0,01	0,5**	0,1
Cálcio	0,001	0,01	
Cobre	0,01	0,0005	
Ferro	0,03	0,003	
Magnésio	0,003	0,003	
Manganês	0,001	0,001	
Fósforo	1,0***	100,0**	
Potássio	0,000.01	0,005	
Zinco	3,0	0,0002	

FONTE: GILBERT JR, P.T. *Advances in emission flame photometry*. New York, 1964.

NOTA: *GILBERT afirma que os valores para as duas primeiras colunas representam os melhores limites de identificação registrados na literatura, não necessariamente obtidos em instrumentos comerciais; os valores da terceira coluna representam o resultado de experiências com o modelo 303 da Perkin-Elmer

**Método de absorção sem chama;

***Banda de emissão, ao invés de linha.

Outra situação que pode diferenciar o processo de determinação entre as técnicas é o tamanho do comprimento de onda. Segundo a distribuição de Boltzmann, quanto menor o comprimento de onda (alta transição de energia), menor a razão N^*/N^0 (elétrons excitados / elétrons em estado fundamental), onde a intensidade de emissão

incide diretamente sobre a sensibilidade do método, porém a técnica de absorção praticamente não recebe este tipo de interferência; quando acontece, a sua significância analítica é quase inexistente (ISAAC, 1980 e ROBINSON, 1990).

De acordo com ROBINSON, (1990) e EWING, (1972), o processo físico de absorção independe das variações de temperatura do sistema, ao passo que, a intensidade de emissão é extremamente dependente.

Em absorção atômica a maioria dos átomos que se encontram no estado fundamental, contribuem juntamente com os átomos excitados, para a absorção do espectro de luz. Enquanto que o sinal de emissão depende direta e exclusivamente dos átomos excitados, que representa uma pequena fração dos átomos existentes na amostra (ROBINSON, 1990).

O uso de filamentos de carbono ou tubo de carbono como atomizadores em espectroscopia de absorção atômica, possibilita um grande aumento na sensibilidade do sistema (ROBINSON, 1990).

A análise seqüencial ou de multi-elementos é utilizada amplamente em espectroscopia de emissão, aumentando a rapidez do processo. As técnicas de emissão de plasma (ICP) também possibilitam a análise simultânea qualitativa de metais, já em absorção, isto não pode ser feito (ROBINSON, 1990).

3.3 LIMITES DE DETECÇÃO

Como em qualquer análise química quantitativa limites máximos e mínimos são estabelecidos, onde níveis ótimos de precisão podem ser alcançados. O termo, segundo JEFFERY et al. (1992), é definido como a menor concentração de uma solução contendo um determinado elemento químico que pode ser percebida com 95% de certeza. Segundo BEATY (1978), é a capacidade analítica do instrumento em promover um meio de estimar o menor limite para a detecção da concentração.

O limite mínimo é o ponto mais baixo que a detecção alcança; e o máximo depende do grau de absorção da amostra, que dependerá de sua concentração.

Quando altas concentrações ultrapassam o limite máximo de detecção, certos procedimentos devem ser adotados, a fim de tornar a amostra passível de leitura:

- O primeiro método consiste em simplesmente diluir a amostra até níveis analíticos aceitáveis (ROBINSON, 1990).
- O segundo método sugere alterar o posicionamento do queimador, redirecioná-lo perpendicularmente ao feixe, diminuindo o número de átomos absorvendo luz e a sensibilidade do aparelho. Esta prática não é frequentemente usada (ROBINSON, 1990).
- O terceiro método consiste em usar uma linha de absorção com uma baixa força de oscilação. O grau de absorção tem relação direta com a força de oscilação da linha. Se um determinado elemento tem duas linhas de ressonância, sendo uma delas 10 vezes superior, então a curva de calibração cobrirá essa extensão. É o mais conveniente método para estender os níveis da linha analítica, apenas necessita mudar o comprimento de onda do monocromador. Uma particularidade do método é que nem todos os elementos apresentam mais de uma linha de ressonância, restringindo o uso (ROBINSON, 1990).

3.4 FATORES QUE PODEM INTERFERIR NA DETERMINAÇÃO ANALÍTICA

A importância de se conhecer bem o método empregado e sua aplicabilidade, bem como conhecer as fontes de erro e interferências que podem se manifestar nas determinações analíticas, resumem o nível de confiança que pode ser creditado aos valores encontrados.

Alguns fatores que podem influenciar os resultados:

3.4.1 Erros

Existem dois tipos principais de erros: erros determinados; e erros indeterminados. Os erros determinados são causados por falhas no procedimento analítico ou no equipamento usado, conseqüentemente podem ser evitados. Quando

estes erros são constantes, podem eventualmente passar despercebidos; ora subestimando, ora sobre-estimando os valores verdadeiros (JEFFERY et al., 1992). Portanto, mesmo havendo alta correlação entre amostras repetidas, os valores encontrados podem estar aquém da realidade.

Erros indeterminados causam variações acima e abaixo dos valores reais, são inconstantes, freqüentemente pequenos são difíceis de serem detectados; e podem ser causados, por exemplo, numa simples aferição de balança (ROBINSON, 1990). Em verdade, a cada passo do procedimento analítico, pequenos erros vão se acumulando, e seu controle é difícil. A estatística é um recurso que pode ser utilizado para tentar identificar e minimizar estes tipos de erros.

3.4.2 Exatidão e Precisão

Exatidão é a medida da concordância entre os valores encontrados e os reais obtidos em materiais de referência padrão. Enquanto que a precisão é a medida dos testes de repetibilidade alcançados por um dado valor (JEFFERY et al., 1992 e ROBINSON, 1990). É preferível que estes dois conceitos andem juntos em qualquer procedimento analítico quantitativo.

3.4.3 Erro de Análise

Especialmente quando uma nova técnica de determinação e/ou método de disponibilização de minerais para análise é utilizado, a possibilidade de acontecerem erros determinados aumenta.

Erro do operador: diz respeito ao desempenho técnico do analista. Falta de experiência, falta de cuidados, erros de amostragem, erro nas curvas de calibração, etc, são alguns dos erros causados pelo analista, e que podem e precisam ser evitados (ROBINSON, 1990).

Reagentes e Equipamentos: podem acontecer contaminações e impurezas em equipamentos e reagentes. A qualidade dos produtos químicos utilizados é fundamental para a confiabilidade dos resultados.

Os equipamentos também podem conduzir a resultados incorretos, apresentando erros de aferições, alinhamento, comprimentos de onda inadequados. É recomendável uma re-verificação de todas as variáveis e configurações do aparelho periodicamente.

Método Analítico: a técnica utilizada nem sempre pode ser aplicada na determinação de todos os elementos. Certos elementos podem apresentar limitações quando da utilização de um determinado procedimento analítico. Segundo ROBINSON (1990), algumas causas possíveis das limitações: i) reação incompleta; ii) interferências de solventes e impurezas; iii) amostras em branco com resultados significativos; iv) comprimentos de onda incorretos; v) água deionizada contaminada; vi) erros de cálculo; vii) diversos tipos de interferências. Todas as interferências de caráter analítico serão melhores retratadas logo a seguir.

3.4.4 Sinal e Ruído

Sinais são traços gravados correspondentes ao comprimento de onda e o tempo. Devem apresentar uma linha suavizada e um pico, quando esta linha não apresenta suavidade, dizemos que há um certo nível de ruído (FIGURA 5), que são interferências no sinal causadas por variações na fonte de luz, ou flutuações no detector, ou espectros perdidos, ou ainda o sistema de monocromador utilizado. Contanto que o sinal seja maior que o ruído, é possível obter leituras com certa precisão (ROBINSON, 1990).

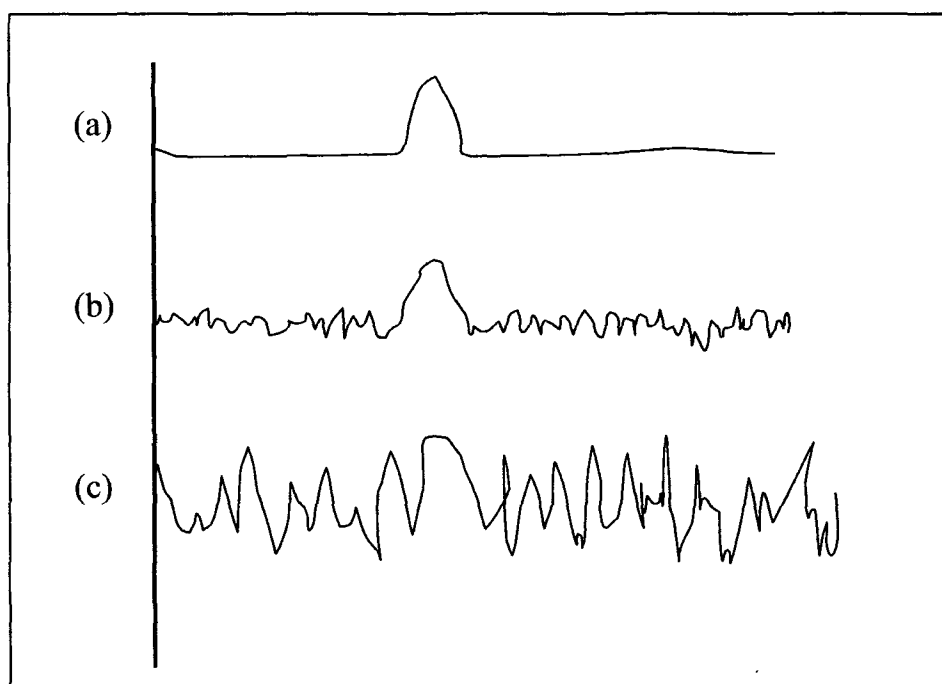
Porém, quando se torna impossível distinguir ruídos de sinais, a confiabilidade da leitura fica comprometida. A otimização destas variações citadas acima e uso do maior número possível de médias numa leitura, reduzem o nível de ruído e aumentam a sensibilidade da leitura.

3.5 INTERFERÊNCIAS ANALÍTICAS

São poucos e bem conhecidos os processos que podem interferir em uma marcha analítica de determinação através de absorção atômica. Porém, qualquer

fenômeno que recaia sobre os átomos livres, tanto afeta absorção como também emissão atômica. Portanto, as interferências analíticas em ambos os processos são similares (ISAAC, 1980). É importante conhecer tais interferências e saber como evitá-las ou compensá-las de alguma forma.

FIGURA 5 - SINAIS VERSUS COMPRIMENTO DE ONDA COM DIFERENTES NÍVEIS DE RUÍDO. (A) RUÍDO NÃO DETECTÁVEL; (B) RUÍDO MODERADO; (C) RUÍDO ALTO



FONTE: ROBINSON, J.W.; Atomic Spectroscopy. New York, 300 p., 1990.

A amostra é aspirada para dentro de uma câmara de mistura onde é homogeneizada com combustível e oxidantes, permanecendo ainda os metais em solução (FIGURA 6).

Posteriormente este fino jato nebulizado é direcionado a uma chama de alta combustão onde o solvente é evaporado permanecendo somente a parte sólida da amostra previamente aspirada. Mais calor é adicionado ao processo e então acontece a

liquefação e vaporização da amostra. Neste instante os metais de interesse ainda estão ligados com ânions sob a forma molecular

Com o fornecimento de mais calor, ocorre a dissociação das moléculas em átomos individualmente dispostos (BEATY, 1978).

3.5.1 Interferência na Matriz

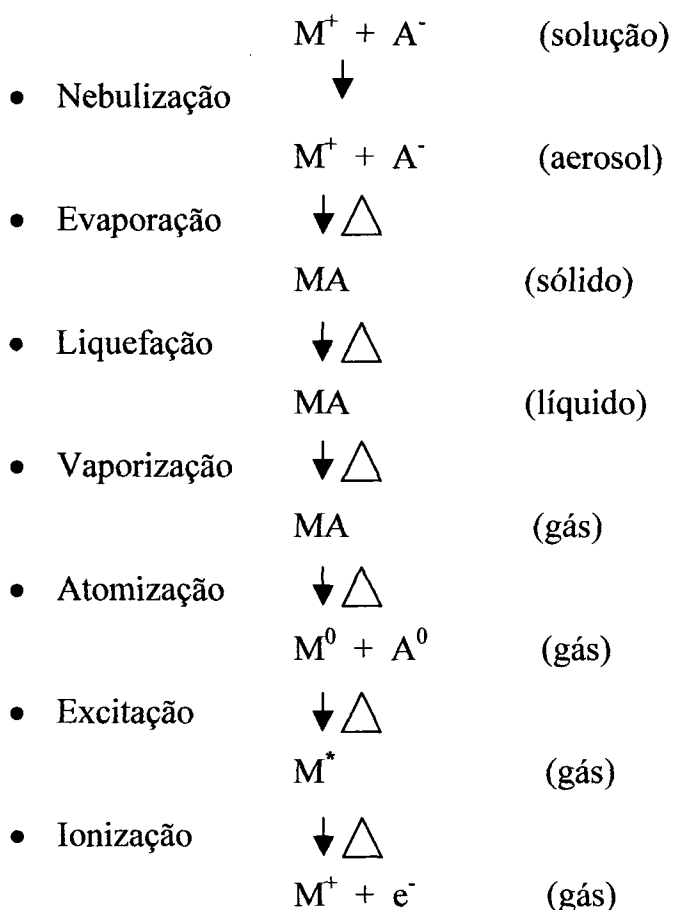
Diz respeito às características físicas e químicas da amostra, que tanto podem influenciar positivamente como também negativamente a determinação analítica. São observadas diferenças de viscosidade, de concentração, de constituintes, em relação ao extrato aquoso de padronização da curva (ISAAC, 1980).

Para minimizar esse tipo de interferência procura-se obter uma padronização que se aproxime com as características da amostra. Mesmo na adição de determinados ácidos ou solventes à amostra, é possível e recomendável, que se proceda da mesma forma com a solução padrão.

De acordo com ISAAC (1980), alguns métodos podem ser utilizados para minimizar ou até eliminar esse tipo de interferência. Através de diluições sobressalentes; ou igualar a concentração do maior constituinte da amostra na solução padrão; ou ainda utilizar o método das adições padrão.

O método de “adições padrão” é bastante utilizado por proporcionar curvas de calibração mais precisas, aumentando a consistência dos resultados. Consiste em calibrar e efetuar medições na presença da matriz da amostra. São adicionadas quantidades conhecidas e crescentes do elemento analítico a ser determinado às soluções amostrais, previamente aferidas a um mesmo volume. Possibilitando que as interferências que afetam a amostra também afetem a solução padrão. É possível observar se há ou não interferências através do ângulo de inclinação que a reta obtida com adições de padrão e amostra, faz com a reta em extrato padronizado em solução aquosa. Se as retas forem paralelas, não há interferências. A diferença advinda das adições do elemento analítico às amostras será compensada mediante uma redução proporcional, desde que a concentração do material interferente seja a mesma em cada amostra (BEATY, 1978 e VANDERCASTEELE; BLOCK, 1993).

FIGURA 6 - DIAGRAMA DO PROCESSO DO ÁTOMO EM SOLUÇÃO ATÉ A IONIZAÇÃO



FONTE: BEATY, R. D. Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry. Perkin-Elmer Corporation, 49 p., 1978.

Existem também outras técnicas que permitem verificar absorbâncias, mesmo na presença de interferências de vários tipos de interferências, e ainda obter boa precisão nas determinações.

3.5.2 Interferências Químicas

A interferência química acontece durante o processo de atomização. Quando se tem compostos formados de maneira bastante estável de forma que a energia

despendida não consegue dissociar estas ligações termicamente estáveis, impedindo que o átomo de interesse fique na forma livre, afetando diretamente a determinação.

Tal interferência acontece com óxidos refratários estáveis de titânio, de vanádio ou de alumínio; e mais frequentemente entre Ca e PO_4^{-3} e eventualmente SO_4^{-2} (JEFFERY et al., 1992). A energia proporcionada pelo gás acetileno e o oxidante não dissocia totalmente a molécula fosfato de cálcio, e por conseguinte, quanto mais fosfato na solução, menor a ocorrência de Ca na forma livre, reduzindo a absorbância. Tal interferência pode ser controlada de duas maneiras. A primeira seria adicionar um elemento químico à solução, por exemplo, Lantânio, para complexar o fosfato e permitir que o Ca seja atomizado. A segunda seria aumentar a energia fornecida para a dissociação, já que nesse caso, a atomização do Ca não acontece devido ao calor ser insuficiente para quebrar as ligações que o Ca faz com o fosfato. A chama de acetileno + óxido nitroso é superior à chama emitida por acetileno + ar, ao calor proporcionado faz com que as interferências ocasionadas pelo fosfato no Ca não sejam observadas nesse tipo de chama (BEATY, 1978).

Segundo JEFFERY et al. (1992) há ainda uma terceira maneira de eliminação desse tipo de interferência, através de extração, uma ou mais vezes, das substâncias interferentes ou do elemento de interesse, mediante a utilização de solventes. HOOVER, REAGOR e GARNER (1969) também sugerem a utilização de solventes extratores (amônia pirrolidina ditiocarbamato - APDC ou metil isobutil cetona - MIBK) para resolver o problema de excesso de sais, exceto quando há presença de muito Ca e S nos tecidos.

3.5.3 Interferências na Ionização

O processo de ionização pode também sofrer interferências químicas. Se energia térmica for fornecida, o átomo pode sair do estado fundamental e atingir o estado de excitação; ou ainda, se a temperatura for muito elevada, os elétrons podem ser parcialmente ou totalmente removidos, gerando um íon, reduzindo a quantidade de

átomos sujeitos à absorção de luz, visto que formas iônicas não estão mais passíveis de excitação (JEFFERY et al., 1992 e BEATY, 1978).

A interferência proporcionada pela ionização pode ser eliminada adicionando-se à solução um outro elemento facilmente ionizável, como K ou Na, evitando a ionização do elemento de interesse (BEATY, 1978 e ISAAC, 1980). Segundo ISAAC (1980), a utilização de chamas de baixa temperatura, possivelmente também pode reduzir este tipo de interferência.

3.5.4 Absorção de fundo

Ocorrem casos em que nem todos os átomos nebulizados da amostra são atomizados. Os átomos têm faixas de leitura espectrais muito estreitas, e então outro tipo de interferência que pode acontecer é um átomo sendo lido em comprimentos de onda de outro. Ocorre que formas moleculares não dissociadas no processo de queima podem apresentar bandas amplas de absorção, permitindo assim que partículas sólidas minúsculas na chama espalhem luz sobre estas bandas largas, causando uma determinada absorção. Quando esta absorção não-específica se sobrepõe à absorção de comprimentos de onda do elemento de interesse, ocorre a interferência (BEATY, 1978). Portanto, essa interferência é causada pelo espalhamento de luz ou absorção molecular (JEFFERY et al., 1992).

Para compensar este tipo de interferência há que se fazer uma correção da radiação de fundo (arco de deutério, efeito Zeeman ou sistema Smith-Hieftje) (ROBINSON, 1990), medindo a absorção total da amostra e também medindo a absorção de fundo que se sobrepôs, e então fazer a subtração. Alguns equipamentos já possuem mecanismos internos de auto-correção para interferências de absorção de fundo. No entanto, MUNTER, HALVERSON e ANDERSON (1984), afirmam que para a maioria dos elementos de interesse, as variações quando existem são muito pequenas e portanto, não afetam significativamente o resultado final da determinação.

3.5.5 Interferência espectral

A interferência espectral existe quando a linha de emissão de um elemento se sobrepõe à de outro, porém raramente acontece pois felizmente cada elemento possui um certo comprimento de onda bastante específico. Segundo JEFFERY et al. (1992), os elementos que mais sofrem interferências são: o cobre e o mercúrio. O cobre sofrendo interferência do európio na concentração aproximada de 150 mg.L^{-1} , e o mercúrio sendo interferido pelo cobalto, em concentrações superiores a 200 mg.L^{-1} . Até mesmo quando as bandas espectrais se assemelham, a interferência só ocorre se o comprimento de onda emitido for precisamente o mesmo.

O risco de interferências aumenta quando lâmpadas para multi-elementos são usadas, onde vários elementos têm linhas restritas de emissão. Cuidados devem ser tomados quando tal lâmpada é utilizada, como usar comprimentos de onda alternativos para o elemento e/ou diminuir a abertura que permite que o feixe chegue até o monocromador, ou ainda aumentar a resolução do aparelho, substituindo filtros por prismas (BEATY, 1978 e JEFFERY et al., 1992).

3.6 POSSÍVEIS INTERFERÊNCIAS

3.6.1 Potássio

Segundo PERKIN-ELMER, (1976), o processo de determinação de K sofre interferências na ionização dos átomos. A adição à amostra e à solução padrão, de um outro sal alcalino em excesso, por exemplo Na, resolverá o problema. Outra opção seria a utilização de uma chama de menor intensidade, como ar-hidrogênio, isso acarretaria numa emissão pouco visível, resultando em melhora da razão sinal / ruído e conseqüentemente da precisão, principalmente quando o comprimento de onda alternativo 404,4 nm é utilizado.

A concentração do ácido empregado também pode afetar a eficiência da leitura em espectroscopia de emissão atômica. Pesquisas realizadas por DAHLQUIST e

KNOLL¹ citados por MUNTER, HALVERSON e ANDERSON (1984), mostraram que o efeito ácido é relativamente menor em concentrações de 2 - 4 mol/L de HCl, e que pelo menos a metade do HCl pode eventualmente ser substituído por HNO₃, obviamente numa normalidade equivalente, sem que hajam mudanças na intensidade das determinações.

3.6.2 Cálcio

Segundo (PERKIN-ELMER, 1976), a sensibilidade de Ca é diminuída na presença de Si, Al, PO₄³⁻ e SO₄²⁻. O Ca comumente se combina com PO₄³⁻ e/ou SO₄²⁻ quando presentes em solução. A adição de Sr ou La em concentrações de 0,1 a 1,0% à amostra e soluções padrão controlará esta interferência. No entanto, causará uma outra leve interferência na ionização do Ca. A concentração do ácido presente na amostra também deve ser semelhante à concentração do ácido na solução padrão.

Outra opção seria a utilização de uma chama de maior temperatura, como óxido nitroso-acetileno, aumentando a sensibilidade. No entanto, é necessário adicionar uma grande quantidade de um sal alcalino para evitar possíveis interferências de ionização. O uso de chama de óxido nitroso-acetileno se torna necessário quando há presença de sílica em excesso no material amostrado.

3.6.3 Magnésio

De acordo com (PERKIN-ELMER, 1976), Si e Al diminuem a absorção de Mg em chama de ar-acetileno. A exemplo do Ca, a adição de La, em concentração de 0,1 a 1,0%, deverá remover esse tipo de interferência.

A utilização de uma chama de maior temperatura para dissociação, como óxido nitroso-acetileno, também é uma alternativa.

¹ DAHLQUIST, R. L.; KNOLL, J. W. Appl. Spectrosc., v. 32, p. 1-29, 1978

3.6.4 Manganês

De acordo com (PERKIN-ELMER, 1976), a determinação de Mn não sofre interferências no processo de leitura. No entanto, a sensibilidade de leitura pode ser aumentada com a utilização da chama de óxido nitroso-acetileno, que proporciona maior temperatura.

3.6.5 Ferro

Segundo (PERKIN-ELMER, 1976), HNO_3 e Ni podem reduzir a sensibilidade nas leituras para Fe. Essa interferência pode ser controlada usando chama altamente oxidante.

ALVAREZ (1980) cita que a determinação de Fe fica comprometida em materiais que contêm silício, principalmente em digestões úmidas.

Quando são utilizadas lâmpadas multi-elementos contendo Co, podem ocorrer interferências em comprimento de onda de 248,3 quando há Co na amostra matriz. Contudo, o Fe pode ser lido em vários comprimentos de onda alternativos, e o uso de um comprimento de onda de 248,8 ou 372,0 nm deve controlar o efeito.

3.6.6 Cobre

Segundo (PERKIN-ELMER, 1976), o Cu possui vários comprimentos de onda em que pode ser lido. Geralmente não sofre interferências analíticas; exceção feita quando lâmpadas multi-elementos contendo Ni ou Fe são utilizadas no processo. Recomenda-se então 0,2 nm de largura de abertura espectral, e o comprimento de onda utilizado deve ser 324,8 nm.

3.6.7 Zinco

De acordo com (PERKIN-ELMER, 1976), o elemento Zn praticamente não é afetado por interferências químicas. Como alternativa para aumentar a sensibilidade a chama óxido nitroso-acetileno pode ser empregada.

Segundo MUNTER, HALVERSON e ANDERSON (1984), os sais (principalmente Ca, depois Mg e K) podem afetar a intensidade de leitura para Zn,

causando interferências de ordem matricial que alteram as curvas-padrão de leitura. Quanto maior a carga de sais em solução menor a intensidade de leitura de Zn e possivelmente outros elementos.

3.6.8 Alumínio

Segundo (PERKIN-ELMER, 1976), há várias linhas espectrais onde o Al pode ser lido, porém o comprimento de onda 309,3 nm, é onde a máxima sensibilidade pode ser alcançada.

Fe e HCl diminuem a sensibilidade de Al quando em concentrações superiores a 0,2%. Outros compostos que também depreciam a sensibilidade de Al são H_2SO_4 e Va (este último somente em presença de H_2SO_4); o grau de interferência dependerá da concentração do ácido. A sensibilidade do Al pode ser aumentada em presença de Ti ou ácido acético.

Também podem ocorrer interferências na ionização dos átomos de Al pela chama de óxido nitroso-acetileno. O controle pode ser obtido pela adição de sais de metais alcalinos (0,1 a 0,2%) à amostra e à solução padrão.

QUADRO 1 - RESUMO DAS POSSÍVEIS INTERFERÊNCIAS PRESENTES NO PROCESSO DE LEITURA EM ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Elementos	Interferências
K	ionização; matricial (ácidos muito concentrados)
Ca	química (Si, PO_4^{-3} ; SO_4^{-2} ; Al); matricial (ácidos)
Mg	química (Si; Al)
Mn	não sofre interferências
Fe	química (HNO_3 ; Ni; Si); espectral (Co)
Cu	espectral (lâmpadas multi-elem. Ni e Fe)
Zn	ionização (sais em excesso)
Al	ionização (chama de óx.-nitr.-ac.); matricial (Fe; HCl; H_2SO_4 ; Va)

3.7 SENSIBILIDADE

É definida em absorção atômica como sendo a concentração de um determinado elemento que produzirá uma absorção de 1% da radiação e ressonância incidente, que é a menor concentração possível que permite que o aparelho proceda a leitura com um grau de precisão razoável (KENKEL, 1994 e JEFFERY et al., 1992). Ainda segundo BEATY, (1978) e JEFFERY et al. (1992), é a concentração que corresponde a 0,0044 em unidades de absorção.

Portanto, a sensibilidade define apenas o tamanho do sinal de absorção. Alguns sistemas de amostragens são utilizados para aumentar a eficiência da absorção atômica, já que da alíquota aspirada somente uma pequena parte é atomizada na chama, o restante sai via dreno. As técnicas utilizadas visam promover um aumento na quantidade de amostra exposta à queima.

O sistema “**sampling boat**” (bote de amostragem) utiliza-se de um pequeno suporte anexado ao mecanismo que contém a amostra pipetada, o qual permite que o operador deslize a seu critério o acessório para dentro e fora da chama. O sistema é alinhado de tal forma que a fonte de absorção passa imediatamente acima da amostra, esta é vaporizada e o vapor atômico passa através do eixo de absorção permitindo a determinação, que é proporcional à quantidade do elemento contida no acessório. Portanto, esse tipo de análise leva em consideração o peso total da amostra pipetada, e não a concentração que é comumente usada em absorção atômica de chama (BEATY, 1978).

O sistema “**Delves cup**” (copo de Delves) é semelhante ao “sampling boat”, porém no lugar do suporte é colocado um copo de níquel e o tubo de absorção é alinhado no caminho ótico, sobre a chama. O vapor atomizado adentra o tubo de absorção por meio de um orifício, onde o copo de níquel está alinhado. Quando os átomos estão na disposição do segmento ótico no tubo, tornam-se passíveis de absorção de luz, e então, sinais de picos de absorção são gerados (BEATY, 1978).

Outro sistema é o “**vapor frio de mercúrio**”. Ele igualmente aumenta a eficiência de amostragem a ser queimada, resultando em maior sensibilidade de absorção. O mercúrio é o único elemento, dentre os passíveis de leitura em absorção

atômica, que alcança o estado fundamental em temperatura ambiente. O método consiste em reduzir o mercúrio e dirigir os átomos voláteis à solução; o ar transporta o mercúrio dentro de uma célula de absorção alinhada no caminho ótico do equipamento de absorção atômica. Quando o mercúrio passa por intermédio da célula, um sinal de pico de absorção é gravado. Quando o sistema permite uma recirculação do mercúrio, então um pico máximo e mais estável é obtido, proporcionando ainda mais sensibilidade à determinação (BEATY, 1978).

Outro sistema utilizado é de “**geração de hidrídidos**”, que assemelha-se ao de vapor frio de mercúrio. Os gases hidrídidos são quimicamente produzidos com sódio borohidrido adicionado previamente à amostra em um frasco selado. Os gases produzidos e hidrogênio são varridos com argônio através de chama ou dentro de uma célula de quartzo aquecida. Quando o vapor da amostra é atomizado na chama ou aquecido na célula, sinais de pico são produzidos, sendo o peso proporcional à quantidade do elemento na amostra. Devido à eficiência da atomização, esta técnica permite analisar elementos com níveis de detecção extremamente baixos, tornando o sistema de geração de hidrídidos de extrema importância para os procedimentos e técnicas analíticas em uso atualmente (BEATY, 1978).

O sistema de absorção que alcança maiores sensibilidades é o **forno de grafite**. Este aparelho possibilita a determinação de elementos traços em quantidades muito pequenas, chegando até partes por bilhão, caracterizando detecções 1000 vezes menores que em absorção atômica através de chama (JEFFERY et al., 1992). Ainda, quando há escassez de amostra, este equipamento permite trabalhar com quantidades muito pequenas de material.

O mecanismo consiste em fornecer energia para atomização através de corrente elétrica, já que não utiliza chama. A corrente elétrica passa através do tubo de grafite contendo a amostra, o tubo funciona como resistência em um circuito elétrico. A área de amostragem onde está alinhado o forno, está disposta de tal forma que a luz emitida pela lâmpada passa pelo centro do tubo de grafite. Inicialmente a amostra é calcinada e posteriormente vaporizada. O vapor atomizado obtido pelo aquecimento da amostra absorve a luz da lâmpada. A elevação e queda da concentração do átomo produz uma

área e um pico de absorção que são utilizados para a quantificação (BEATY, 1978). De acordo com JEFFERY et al. (1992), a temperatura em que opera o forno de grafite gira em torno de 2727 °C, limitando a vida útil de cada tubete de grafite a algo em torno de 200 – 300 utilizações.

O forno de grafite é o mais indicado sistema quando se requer alta sensibilidade, pois possibilita uma maior versatilidade e melhor controle no processo de aquecimento comparativamente aos demais sistemas. Apresenta a vantagem de evitar que algumas amostras sólidas sejam previamente dissolvidas.

Outra técnica que vem ganhando muitos adeptos é “**inductively coupled plasma (ICP)**”, ou seja, plasma de acoplamento indutivo. Esse equipamento tem princípios semelhantes à fotometria de chama, por ser estritamente uma técnica de emissão atômica. A fonte responsável pela emissão é um plasma, que produz altas temperaturas: 8727 a 9727 °C segundo KENKEL (1994), ou até 14727 °C segundo JEFFERY et al. (1992). Segundo HENRIQUES (1991) e KENKEL (1994), o sistema consiste de fluxo de gás argônio direcionado através de um tubo de quartzo envolto por uma bobina de cobre. Uma energia é aplicada à bobina criando um campo magnético dentro do tubo. O gás é ionizado por bobina de indução de corrente contínua ou por bobina de radiofrequência, gerando corrente no tubo, tornando o argônio condutivo, gerando íons e elétrons de argônio no caminho do fluxo. Quanto mais argônio ionizado, maior a temperatura. Então, um “spray” muito quente de argônio parcialmente ionizado (plasma), parecendo-se com uma chama, emerge do tubo. A solução amostra é aspirada para dentro do fluxo de argônio antes de acontecer a ionização.

As vantagens proporcionadas pelo ICP comparativamente às demais técnicas são: proporcionar análise de multi-elementos seqüencial ou simultaneamente; a alta sensibilidade do sistema sem perder a precisão; e também, a eficiência de atomização e excitação, que devido ao alto calor do plasma é significativamente aumentada. O inconveniente do ICP é o alto custo do aparelho e seus componentes, o que limita o acesso a essa técnica.

A possibilidade em usar várias técnicas de amostragem e obtenção de análises da maioria dos elementos com pouca interferência, ainda fazem da absorção atômica um dos métodos mais importantes e utilizados nos processos de determinações quantitativas de elementos químicos.

É um processo que não necessita de digestão para obtenção de elementos minerais em tecidos de plantas, ou seja, não há destruição integral da porção orgânica.

Geralmente os elementos minerais solubilizados mediante a adição de um determinado ácido diluído (geralmente HCl). OHLWEILER (1974) indica HCl como um dos melhores solubilizadores de óxidos. Ainda, HCl dissolve bem carbonatos e fosfatos, porém não tem boa atuação perante sulfetos, sulfatos e silicatos, dependendo dos elementos com que estes ânions se apresentam. Sulfetos e sulfatos dissolvem-se bem na presença de H_2SO_4 , HNO_3 e HClO_4 , e silicatos na presença de HF em associação com H_2SO_4 . Segundo JEFFERY et al. (1992), quando concentrado, o HCl dissolve a maioria dos metais e óxidos metálicos, em geral, aqueles que estão abaixo do hidrogênio na série eletroquímica. Porém, OHLWEILER (1974) cita que na série eletroquímica, o HCl dissolve os metais que estão acima do hidrogênio.

Alguns elementos podem ser extraídos de plantas com uma simples solução aquosa, outros estão ligados ou complexados de maneira mais intensa, tendo sua extração dificultada. Estas substâncias insolúveis ou metais não solúveis em via úmida podem ser solubilizados por fusão, mediante a adição de reagentes específicos. Conhecidos como fluxos, o emprego destes reagentes depende da composição química da substância insolúvel e do elemento analítico visado. O reagente metaborato de lítio anidro tem efetiva ação em materiais que contém sílica, que é um composto geralmente de difícil dissolução (OHLWEILER, 1974 e JEFFERY et al., 1992).

Quando os ácidos são adicionados à amostras contendo metais, ligas metálicas, carbamatos, pode haver evolução de gás ou vapor de água, caso não haja um condensador de refluxo (SMITH, 1965). Por essa razão, é necessário a pesagem da solução imediatamente após a adição do ácido, o peso original deve ser repostado (geralmente com água deionizada) para se obter melhor precisão na determinação analítica.

Segundo (OHLWEILER, 1974) e (JEFFERY et al., 1992), os procedimentos de extração para espécies orgânicas, em geral, não possuem o mesmo grau de seletividade que pode ser conseguido em sistemas contendo metais. A extração tem sua eficiência aumentada quando espécies iônicas a serem extraídas tiverem sua carga anulada, ou por associação iônica, ou pela formação de complexos quelato-metálico neutros. A estabilidade do complexo quelato-metal aumenta de acordo com o aumento da força do agente quelante. Também, quanto maior e mais hidrofóbica for a espécie molecular, melhor será a sua extração.

3.8 MÉTODOS DE DESTRUIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Apesar de inúmeros estudos e pesquisas envolvendo técnicas de destruição da porção orgânica de tecidos, este ainda é um ponto de discussão entre pesquisadores; sobre qual seria o melhor e mais efetivo método. GORSUCH (1970) e BOCK (1978) tratam o assunto de forma detalhada, abrangendo cada método e suas particularidades.

Assim como para utilização de qualquer método analítico, a escolha do princípio a ser utilizado dependerá de uma série de fatores. Obviamente que o tipo de digestão ou extração a ser utilizado deverá sempre levar em conta entre outros, a natureza do material analisado, sensibilidade requerida no processo, grau de recuperação dos elementos passíveis de perda, dificuldade na dissolução, tempo hábil para execução da análise e a capacidade e habilidade do laboratório e manipulador em utilizar tal procedimento técnico.

Os métodos basicamente partem de dois princípios para destruição da matéria orgânica: um utiliza alta temperatura advinda de um incinerador específico em presença de ácido(s) como meio solubilizador, técnica conhecida como **via seca**. E outro que se utiliza também de altas temperaturas, mas proporcionadas pela adição de um ou mais ácidos, chamado **via úmida**.

3.8.1 Via Úmida

Muitos pesquisadores e laboratoristas preferem utilizar a digestão úmida à seca.

Segundo WILDE, VOIGT e IYELD (1979) na via úmida não são formados complexos de silicatos insolúveis, as perdas por volatilização são desprezíveis (exceto B), e o carbono que não foi completamente oxidado, não impede a solubilização dos metais.

Os ácidos comumente utilizados no processo via úmida são H_2SO_4 , HNO_3 e HClO_4 , isolados ou em combinações de dois ou três. O HNO_3 encontra-se na maioria das digestões. Com a adição de H_2SO_4 a temperatura de digestão aumenta, já com a adição de HClO_4 ou H_2O_2 30% a velocidade de digestão é aumentada (JONES JR; CASE, 1990). A velocidade das reações oxidativas também dependerá da concentração dos ácidos utilizados.

Os ácidos HNO_3 e HClO_4 ou sua mistura, promovem uma boa destruição do material, de forma rápida e eficiente, e com perdas reduzidas. Porém, o H_2SO_4 , quando utilizado em tecidos com alto teor de cálcio, pode reagir formando compostos praticamente insolúveis de CaSO_4 , subestimando a determinação de Ca e possivelmente outros elementos por co-precipitação (JONES JR; CASE, 1990 e JONES JR; WOLF; MILLS, 1991). Quando o HClO_4 está envolvido, o sub-produto ClO_4^- também pode co-precipitar com alguns elementos, entre eles K (ANDERSON; HENDERSON, 1988). Segundo SMITH (1965), pequenas perdas podem ocorrer com Fe que pode reagir com SO_2 , que é produto da redução de H_2SO_4 . WOLF (1982) e JONES JR, WOLF e MILLS (1991) sugerem que a utilização de H_2SO_4 como agente oxidante é melhor aproveitada quando as alíquotas amostrais são pequenas (0,10 – 0,25 g) e facilmente oxidáveis, e o conteúdo de cloro, relativamente baixo. No entanto, o H_2SO_4 é amplamente utilizado, tanto isoladamente como em combinação. A maioria dos elementos químicos de interesse podem ser determinados em sua digestão (N, K, Ca, Mg, P, Cu, Zn, Fe e Mn).

Quando a intenção é encurtar o tempo de digestão, a adição de HClO_4 é sugerida. A medida que a concentração de HClO_4 é aumentada, a rapidez com que se processa a reação também aumenta, e consequentemente a reação acontecerá com maior intensidade, oferecendo riscos. O HClO_4 , quando aquecido, pode reagir de forma explosiva quando em contato com componentes orgânicos, principalmente quando a digestão se aproxima da total perda de água (JONES JR; CASE, 1990 e

ANDERSON; HENDERSON, 1988). O manuseio deste ácido requer cuidados especiais, como: só manejá-lo sob capela e a utilização de máscara, já que o mesmo desprende vapores no processo de digestão. A tabela 3 apresenta os pontos de ebulição do HClO_4 , que dependerá da concentração do ácido e da forma aquosa em que se encontra.

Uma técnica que vem sendo utilizada recentemente, onde uma das vantagens é a não utilização de HClO_4 devido aos riscos no seu manuseio, é a digestão em forno microondas, responsável pelo alcance de temperaturas relativamente altas, utilizando ácidos de ação oxidante em pequenas quantidades. KALRA, MAYNARD e REDEFORD (1989) e SOON e KALRA (1984), utilizaram HNO_3 , HCl e H_2O_2 em quantidades de 10, 2 e 1 mL, respectivamente. Quando o material é de difícil oxidação, HClO_4 e HF também podem ser usados.

TABELA 3 - PONTOS DE EBULIÇÃO DE VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO PERCLÓRICO AQUOSO.

Concentr. do ácido	Ponto de ebulição	Concentr. do ácido	Ponto de ebulição
(%)	(°C)	(%)	(°C)
56,3	140	62,6	170
57,7	154	64,5	175
58,8	157	66,0	182
59,2	157	67,5	190
60,1	160	68,4	195

FONTE: SMITH, G.F. The wet chemical oxidation of organic compositions employing perchloric acid (with or without added HNO_3 – H_3IO_6 – H_2SO_4). Ohio, 105 p., 1965.

Alguns pesquisadores descreveram estes métodos de digestão de forma bastante detalhada: ZASOSKI e BURAU (1977), descreveram a mistura de HNO_3 e HClO_4 como processo de digestão; a mistura HClO_4 e H_2O_2 foi descrita por ADLER e WILCOX (1985); HNO_3 sozinho foi citado por HALVIN e SOLTANPOUR (1980); HUANG e SCHULTE (1985) utilizaram HNO_3 e H_2O_2 30% combinados; JONES JR e CASE (1990) descreveram o método que usa H_2SO_4 e H_2O_2 30% no processo de

oxidação. ISAAC (1980), também sugere o uso dos ácidos HNO_3 e HClO_4 nos processos de digestão úmida. Vários destes procedimentos podem ser vistos no quadro 2.

Todos estes processos alcançam melhor desempenho e rapidez quando se utiliza um bloco-digestor para acondicionar os tubos de digestão, o qual permite controlar com melhor precisão o tempo e a temperatura de digestão (GALLAHER; WILSON; FUTRAL, 1975), quando não se tem acesso ao bloco de digestão recomenda-se a utilização de copos de “beaker” devidamente vedados tendo com fonte de calor uma placa aquecedora. Porém, segundo VANDECASTEELE e BLOCK (1993), a digestão úmida processada em sistemas abertos pode levar à erros sistemáticos devido à contaminação causada por reagentes impuros e materiais depositados nos recipientes de digestão; perdas de elementos causadas por adsorção à parede do vaso ou mesmo reação com constituintes do vaso; e ainda, perdas por volatilização.

Outro procedimento relativamente novo, é a utilização de microondas como fonte de calor, esta técnica vem sendo bastante utilizada por diminuir consideravelmente o tempo de digestão; em geral, o processo não leva mais que 20 minutos. O agente oxidante utilizado é o HNO_3 com adição de HClO_4 ou H_2O_2 30%, numa proporção $\geq 10:1$ entre os ácidos (JONES JR; WOLF; MILLS, 1991).

Quando o elemento a ser determinado apresenta propriedades voláteis é necessário que os tubos de digestão ou “beakers” sejam selados ou vedados de forma apropriada à conter os gases passíveis de dispersão.

Quando o elemento analisado é o boro, recomenda-se que o método de digestão seja via seca, pois em digestões úmidas, o boro tem sua determinação comprometida, por ser um elemento de fácil volatilização (WIKNER, 1986). Da mesma forma, acontece com silício que quando sob ataque ácido (HF) pode volatilizar sob a forma de fluoreto (HENRIQUES, 1991). SMITH (1965) concluiu que utilizando a mistura dos ácidos H_2SO_4 , HNO_3 e HClO_4 houveram perdas para elementos Sb, As, Au, Hg e Fe. Porém, a recuperação destes elementos pode ser obtida por condensação.

QUADRO 2 - PROCEDIMENTOS DE DIGESTÃO ÁCIDA PARA DESTRUIÇÃO DE MATERIAL ORGÂNICO EM TECIDOS DE PLANTAS.

Digestão Ácida HNO_3 e HClO_4	Digestão Ácida HNO_3	Digestão Úmida HNO_3 + H_2O_2 30%	Digestão Úmida H_2SO_4 + H_2O_2 30%
Pesar 0,5g de amostra em tubo de digestão ou copo de beaker	Pesar 0,5g de amostra em tubo de digestão ou copo de beaker	Pesar 0,5g de amostra em tubo de digestão ou copo de beaker	Pesar 0,5g de amostra em tubo de digestão ou copo de beaker
Adicionar 2,5 mL de HNO_3 concentrado	Adicionar 5 mL de HNO_3 concentrado	Adicionar 5 mL de HNO_3 concentrado	Adicionar 3,5 mL de H_2SO_4 concentrado
Vedar com tampa de vidro ou funil	Vedar com tampa de vidro ou funil	Vedar com tampa de vidro ou funil	
Aguardar 01 noite	Aguardar 01 noite	Aguardar 01 noite	Aguardar 30 minutos
Acondicionar os tubos ou beakers no bloco de digestão ou placa aquecedora	Acondicionar os tubos ou beakers no bloco de digestão ou placa aquecedora	Acondicionar os tubos ou beakers no bloco de digestão ou placa aquecedora	
Atingir temperatura de 80°C no bloco ou placa aquecedora	Atingir temperatura de 125°C no bloco ou placa aquecedora	Atingir temperatura de 125°C no bloco ou placa aquecedora	
Tempo de digestão: 1h	Tempo de digestão: 4h	Tempo de digestão: 1h	
Remover e deixar esfriar	Remover e deixar esfriar	Remover e deixar esfriar	
Adicionar 5 mL de HClO_4		Adicionar H_2O_2 30% até clarear	Adicionar 3,5 mL de H_2O_2 30%
Recolocar na placa ou bloco		Se necessário, adicionar mais HNO_3 para evitar que seque totalmente	Tampar e colocar no bloco
		A cada adição de HNO_3 ; deixar esfriar	Digestão em 250°C
Digestão em 180 a 200°C		Quando incolor, reduzir a temperatura à 80°C e remover a tampa.	Tempo: 30 minutos
Tempo: 2 a 3 h (ou até clarear)		Deixar a digestão até quase secura; caso o resíduo obtido não for branco ou incolor, repetir a digestão com temperatura maior e adições de H_2O_2 30%.	
Remover a tampa e aquecer em 80°C até os vapores de HClO_4 se dissiparem		Remover e esperar esfriar	
Esperar esfriar		Adicionar HNO_3 ou HCl 1:10 até atingir 10 mL	Completar o volume de 20 mL com água deionizada
Completar o volume de 10 mL com água deionizada	Completar o volume de 10 mL com água deionizada		
Análise	Análise	Análise	Análise

FONTE: JONES JR, J.B.; CASE, V.W. Sampling handling, and analyzing plant tissue samples. In: WESTERMAN et al (eds) Soil testing and plant analysis; SSSA Book Series n°3 Madison; 1990.

3.8.1.1 Reações envolvendo os ácidos nítrico e perclórico.

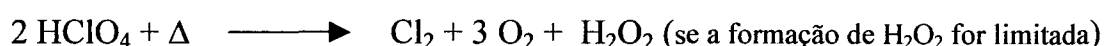
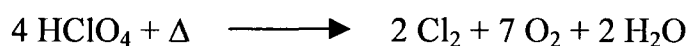
O ácido nítrico (HNO_3) é um composto azeotrópico com 32 % H_2O e 68% de HNO_3 . É um bom oxidante, de ampla utilização em análises químicas. É ativo em temperatura ambiente, mas tem seu potencial de oxidação relativamente aumentado em temperaturas próximas a $120,5^\circ\text{C}$. A taxa de reação é indicada pelo aumento na coloração marrom–avermelhada dos óxidos de nitrogênio. Apesar de ser um ótimo oxidante em reações preliminares, o ácido nítrico não promove oxidações completas, por isso, há necessidade de estar combinado à outro ácido, geralmente ácido perclórico (SMITH, 1965).

O ácido perclórico (HClO_4) é um ácido altamente reativo, que em certas condições reage com muita violência e com risco de explosões. Segundo SMITH (1965), o seu poder oxidativo é aumentado com a elevação da temperatura.

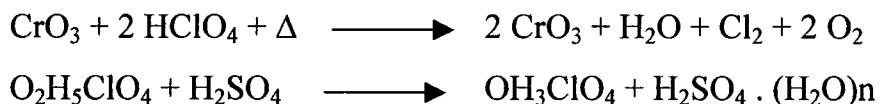
Uma situação onde o potencial oxidativo do ácido é demonstrado: em concentração de 50 %, o ácido leva 10 minutos para oxidar 90% do ferro de uma determinada solução; quando a concentração chega a 72,5 %, a oxidação do ferro é instantânea. A opção pela concentração do ácido deve estar de acordo com a constituição do material carbonado a ser digerido. A força do ácido pode ser controlada por equipamentos de refluxo à solução.

A disponibilidade de oxigênio varia de acordo com a concentração e com o ponto de ebulição; quando em concentração abaixo de 50 % em seu ponto de ebulição, a disponibilidade de oxigênio é praticamente zero. Em consequência disso, a matéria orgânica é oxidada e dispersada, fragmentando a amostra à produtos de menor peso molecular, mesmo quando a oxidação ainda está em um estágio médio. Esse potencial de oxidação gradativo permite o controle da oxidação e também, uma combustão mais intensa.

Como doador de oxigênio, sob aquecimento, e em concentrações superiores a 72,5 %, o ácido perclórico torna disponível o oxigênio segundo as equações:



Estas reações se intensificam proporcionalmente a medida que a concentração do ácido aumenta. O potencial de oxidação é superior a 2,0 volts. Um exemplo de reação com altas concentrações de ácido perclórico e envolvendo ácido sulfúrico (H₂SO₄) é a oxidação do Cr a CrO₃. Quando o ácido sulfúrico é adicionado, a concentração do ácido perclórico passa de 73,6 % a até 85 % podendo chegar a 100%, dependendo do grau de desidratação:



Smith (1965), cita que o peróxido H₂O₂ gerado pode dificultar a oxidação do cromo, e que resfriamentos da solução à temperaturas ordinárias minimizam este efeito.

Quando ocorre a associação do ácido nítrico com o ácido perclórico, acontece o que chamamos de reação de fogo líquido (BANICK e SMITH¹ citados por SMITH, 1965) por serem dois excelentes oxidantes, com alta reatividade, que quando em associação, apresentam bons resultados nas determinações analíticas.

De acordo com SMITH (1965), o ácido perclórico é um oxidante forte (em potencial 72,5 %), quando adicionado junto ao ácido nítrico, este tem seu poder reativo aumentado significativamente, devido à reação de desidratação promovida pelo ácido perclórico. Com a elevação da temperatura a 120-130°C, o ácido nítrico é destilado da solução, no entanto, o perclórico ainda está com sua reatividade fraca. A medida que a temperatura vai aumentando, a concentração do ácido perclórico também aumenta, chegando ao limite de 72,5% em 203°C.

O potencial oxidativo passa de 0,8 a 2,0 volts (SMITH, 1965). O tempo de reação (TABELA 4) varia de acordo com o material oxidado, concentração do ácido e presença ou não de catalisadores.

O resultado de sucessivos potenciais destrutivos na matéria orgânica e seus compostos, leva à oxidação completa destes materiais à dióxido de carbono (CO₂).

¹BANICK, W. W.; SMITH, G. F. Anal. Chim. Acta, v. 16, p. 464; 1957

Todo enxofre e fósforo são recuperados sob a forma de sulfato e fosfato respectivamente. A necessidade de retenção do fluxo de vapores voláteis se faz necessária quando elementos traços estão sendo analisados, afim de evitar pequenas perdas.

TABELA 4 - POTENCIAL DE OXIDAÇÃO GRADATIVO DO ÁCIDO PERCLÓRICO EM CELULOSE (0,8g de amostra; 20 ml de HClO_4 e 0,01g de NH_4NO_3 como catalisador).

Amostra	HClO_4 (Conc. %)	Tempo (min.)	Observação
Celulose	50,0	375	Reação incompleta
Celulose	57,7	60	Excesso de espuma
Celulose	60,1	52	Sem excessos de espuma
Celulose	62,6	45	Sem excessos de espuma
Celulose	64,0	17	Sem excessos de espuma
Celulose	66,0	9	Sem excessos de espuma

FONTE: SMITH, G. F. The wet chemical oxidation of organic compositions employing perchloric acid (with or without added $\text{HNO}_3 - \text{H}_5\text{IO}_6 - \text{H}_2\text{SO}_4$); Ohio; USA; 105 p; 1965.

O ácido perclórico também pode ser utilizado sozinho (SMITH, 1953), ou combinado ao ácido sulfúrico (DIEHL; SMITH¹; citados por SMITH, 1965); nesta situação pode ter sua concentração aumentada a 90-100 %. O ácido sulfúrico promove o primeiro estágio da oxidação, então o ácido perclórico é adicionado completando a oxidação do material carbonizado à dióxido de carbono.

A temperatura de ebulição do ácido sulfúrico deve estar na faixa de 315 325°C. A quantidade de ácido sulfúrico adicionado dependerá do peso da amostra. O uso de ácido sulfúrico 100 % previne a formação de compostos insolúveis no resíduo, o uso de concentrações inferiores causa precipitação.

Os métodos envolvendo ácido perclórico são amplamente aplicáveis à todos os elementos químicos de interesse em nutrição de plantas, obviamente, alguns com um grau maior, outros menor de recuperação. São métodos relativamente rápidos, e atendem as mais diversas áreas da química analítica quantitativa.

¹ DIEHL, H.; SMITH, G. F. Ibid., v. 2, p. 209; 1959

3.8.2 Via Seca

A digestão via seca mediante incineração do material em fornos-muflas é também um processo bastante eficiente de oxidação da porção orgânica, é relativamente mais simples quando comparado ao via úmida, por envolver um menor

Há que se atentar para alguns cuidados que podem incidir direta ou indiretamente sobre a determinação dos elementos: (i) a natureza do vaso de incineração; (ii) arranjo no interior da mufla; (iii) temperatura de incineração; e (iv) o tempo de incineração (JONES JR; CASE, 1990). O material de que é composto o cadinho pode influenciar nos teores encontrados, já que formas vítreas, principalmente quando apresentam pequenas fissuras podem liberar B e Na às cinzas; já Al, pode ser liberado quando o cadinho é de porcelana. Os cadinhos de sílica são considerados os melhores. Recipientes de incineração que possuem as paredes altas são os preferidos. Em caso de fluxo de ar no interior da mufla, a utilização de tampa se faz necessária, minimizando perdas de material (JONES JR; CASE, 1990).

O posicionamento dos cadinhos no interior da mufla também é importante. Com certa frequência cadinhos posicionados próximos à porta da mufla apresentam material com cor escura, devido à menor oxidação ocasionada pela temperatura, que próxima da porta pode sofrer redução; resultando numa incineração incompleta (JONES JR; CASE, 1990).

A temperatura de incineração comumente utilizada nos dias de hoje é 450 - 500°C e um tempo mínimo de 3 horas. CHOLACK e STORY (1941), GORSUCH (1959, 1970 e 1976,), já haviam concluído que esta temperatura era satisfatória para obter uma boa incineração e sem perdas dos elementos analisados; acima disso pode ocorrer volatilização de determinados elementos como B, Al, Cu, Fe, K e Mn.

PIJCK, GILLIS e HOSTE (1961), já haviam concluído que temperaturas de incineração na faixa de 500 – 550°C apresentavam perdas de boa parte dos metais investigados; por volatilização (As, Sb, Au, Hg e Fe) ou por absorção na porcelana (Hg, Pb, Cu e Zn).

GORSUCH (1959), usando isótopos radioativos, observou perdas de elementos em ambos os processos (vias: seca e úmida), mas estas foram geralmente menores do que 1%, variando de acordo com o elemento e o tamanho do vaso. ANDERSON E

HENDERSON (1986), citam entre outros N, como elemento volatilizado em combustões a seco. WILDE, VOIGT e IYER (1979) relacionam P como sendo um elemento volatilizado na incineração seca a 500°C e sugerem a adição 5 mL de acetato de magnésio 1 mol/L para minimizar essa volatilização. CHAPMAN E PRATT (1973), também mencionam a volatilização de S, F, Cl e P em incinerações a seco. No entanto, segundo o trabalho realizado por MUNTER, HALVERSON e ANDERSON (1984), o P não sofreu variações na concentração em temperatura de 400, 500, 600 e 700°C. Ainda, de acordo com JONES JR e CASE (1990), tecidos contendo altos teores de Ca (70 g/kg) podem aumentar a retenção de alguns elementos voláteis. Incinerações à baixas temperaturas também podem dificultar a volatilização de elementos (tais como Hg, As e Se) com a desvantagem que necessitarão de um maior tempo de incineração.

O tempo pode variar dependendo do tecido a ser oxidado, em geral de 3 a 8 horas; caso os cadinhos possuam tampa, um tempo adicional pode ser acrescido (1 – 2 h) para uma completa oxidação. HAYNES (1980) recomenda 3 h como tempo de incineração. Tecidos com teores elevados de óleos e açúcares ou ainda altamente carbonáceos, têm sua incineração dificultada. Na maioria das vezes, um processo de requeima é realizado. Consiste em: após a primeira queima, adiciona-se ao cadinho, dependendo do peso da amostra, gotículas de ácido (H_2SO_4 10%, HCl 3 mol/L ou HNO_3 diluído) para auxiliar o processo de incineração.

GOR SUCH (1970) recomendou 2 mL de H_2SO_4 10% ou 2 mL de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 7% por 1g de amostra. A adição de ácidos oxidativos e requeima são realmente necessários quando o material incinerado não atinge aspecto claro, cor “branca”, resultando numa oxidação incompleta.

A decisão pela utilização ou não de ácidos auxiliares e/ou requeima fica à critério do analista. Segundo CHAPMAN e PRATT (1973), independentemente do tempo de incineração, em tecidos com altos teores de silício, os metais Zn, Cu, Fe e Mn podem ficar parcialmente retidos.

Outro procedimento importante, e que pode alterar a determinação dos elementos, é a solubilização do material oxidado. Os ácidos utilizados para tal geralmente são HNO_3 e HCl , isolados ou combinados, deve ser feito sob temperatura

ambiente, a concentração sofre variações de acordo com os princípios de cada método. MUNTER e GRANDE (1981) sugeriram a adição de HCl 2 mol/L, assim como CHAPMAN e PRATT (1973) que indicam a adição de 5 mL de HCl 2 mol/L para cada 1 g de amostra. WILDE, VOIGT e IYER (1979) sugeriram 10 mL de HCl 6 mol/L + H₂O deionizada (gotas) em uma primeira etapa, após evaporação até secura total, são adicionados mais 5 mL do mesmo ácido e novamente H₂O deionizada (20 mL). Enquanto que HAYNES (1980) recomenda primeiramente a adição de HCl 6 mol/L aquecendo em placa quente até próximo à secura, após dissolver as cinzas em 10 mL de HCl 1 mol/L. JONES JR, WOLF e MILLS (1991) recomenda HCl ou HNO₃ 20% ou ainda 10 mL de água régia (0,1 parte de HNO₃ concentrado, 0,3 partes de HCl concentrado e 1 L de água deionizada). Segundo HOOVER, REAGOR e GARNER (1969), em estudo de determinação de Pb, empregando os ácidos HNO₃ e HCl como solubilizadores, o método de digestão via seca teve sua sensibilidade diminuída pela presença de sais solúveis, que provocaram precipitações.

WALINGA et al. (1995) indica a utilização de HF 40% como agente solubilizador dos minerais, devido HF promover também a liberação de qualquer composto possivelmente adsorvido ou ocluso em silicatos.

Estes silicatos são volatilizados juntamente com fluoretos; como consequência, Si e B não podem ser determinados. Segundo WALINGA et al. (1995), quando a intenção é medir B, antes de ir à mufla, deve ser adicionado CaO à amostra, tendo como agente solubilizador H₂SO₄ 0.25 mol/L.

Em alguns procedimentos de solubilização das cinzas, o cadinho com a amostra é pesado, aquecido em placa quente até alcançar a vaporização do ácido, deixado esfriar à temperatura ambiente e voltado ao peso original com a adição de água deionizada.

Em análises de tecidos de plantas, determinar o método mais adequado para análise é algo bastante complexo. Com certa frequência, têm sido observadas diferenças nos conteúdos foliares dos elementos de um mesmo tecido, quando utiliza-se métodos de destruição orgânica diferentes, principalmente em se falando de digestão seca e úmida.

QUADRO 3 - DESTRUIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM TECIDOS DE PLANTAS ATRAVÉS DE OXIDAÇÃO POR ALTA TEMPERATURA EM FORNO-MUFLA.

Procedimento

Pesar 0,5g de amostra em cadinho de porcelana ou quartzo

Colocar o cadinho no prato. Colocar o prato no interior do forno-mufla ainda frio.

Alcançar a temperatura desejada em aproximadamente 2 h.

Temperatura de oxidação: 500°C

Tempo 4 a 8 h.

Remover o prato com cadinhos e deixar esfriar

Adicionar 10 mL de ácido diluído (300 mL de HCl e 100 mL de HNO₃ em 1L de água deionizada) para dissolver as cinzas

Os cadinhos podem ser aquecidos para auxiliar na dissolução das cinzas. Pesa-se o cadinho, aquecimento, e depois de frio retornar ao peso original com a adição de água deionizada

Permitir que o material suspenso deposite-se no fundo do cadinho

Filtrar transferindo a solução para um frasco volumétrico conhecido

Completar o volume com água deionizada

Análise

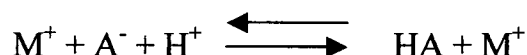
FONTE: JONES JR, J.B.; CASE, V.W. Sampling handling, and analyzing plant tissue samples. In: WESTERMAN et al (eds) Soil testing and plant analysis; SSSA Book Series nº3 Madison; 1990.

Os elementos que frequentemente apresentam teores diferenciados são Al e Fe (JONES JR & CASE, 1990). Geralmente quando a digestão é processada via úmida os teores para Fe e Al são mais altos comparativamente aos obtidos por via seca. Há algumas possíveis explicações para isso: durante a oxidação seca podem ser formados óxidos de Al e Fe que não são solubilizados pelo ácido para determinação; ou, no processo digestão úmida, tecidos contaminados através de pó com Fe e Al podem ser solubilizados e adicionados à solução.

Na maioria das vezes, porém, o método de destruição da matéria orgânica não tem levado em conta o tipo de material a ser digerido, muito menos os elementos a serem determinados, e sim a preferência do analista ou mesmo a possibilidade do laboratório, resultando em imprecisão e diminuindo o grau de confiabilidade dos resultados encontrados. Sempre que possível, o analista deve utilizar-se de um ou mais métodos, observando os critérios para cada método empregado, e então escolher o que melhor convier e que expresse os teores de forma confiável e segura.

3.8.2.1 Reações envolvendo incinerações em forno-mufla

Princípio que utiliza calor em altas temperaturas, produzido por forno-mufla elétrico, para promover a digestão de materiais orgânicos. É um método simples, em que o material carbonáceo é oxidado, deixando os componentes inorgânicos nos resíduos, geralmente sob a forma de óxidos e também carbonatos, devido à formação de dióxido de carbono no processo (JEFFERY et al., 1992 e OHLWEILER, 1974). Há necessidade que estes óxidos sejam solubilizados, com a adição de ácidos diluídos. OHLWEILER (1974) cita que quando a calcinação de óxidos hidratados acontece em altas temperaturas, a solubilidade dos óxidos diminui. Segundo JEFFERY et al. (1992), a adição de um ácido sobre um sal somente tem o efeito solvente, se este sal é derivado de um ácido fraco, caso contrário, ocorre indiferença do sal perante o ácido. O ácido clorídrico quando utilizado, estabelece o equilíbrio:



A presença do ânion dissociado ou não dissociado em solução dependerá da constante de dissociação do ácido.

A adição de pequenas quantidades de ácido sulfúrico, na fase final de incineração, pode ser utilizada para remoção de certos halogênios (OHLWEILER, 1974).

3.8.3 Métodos de Extração

Ao longo do tempo, os métodos analíticos têm progredido muito, no que diz respeito à facilidade e rapidez com que executam as técnicas de determinação dos elementos químicos em tecidos foliares. Porém, ainda são relativamente poucos os trabalhos sobre análise de elementos químicos sem o uso de digestão.

Alguns pesquisadores têm descrito métodos analíticos de extração, GALLAHER E JONES (1976), para Ca; MACHOLD e STEPHEN (1969) e CHANEY (1984), para Fe; MIYASAWA, PAVAN E BLOCK (1984), para Ca, Mg, K, P, Mn, Zn, Fe e Cu. BAKER e GREWELING (1967).

NICHOLAS (1957) encontraram boas correlações entre extrações e incinerações secas para os elementos Ca, Mg, K, Mn, Cu e Zn. MILLS (1980) sugeriu a água como extrator químico com eficiência satisfatória par extração de N-NO₃. WALINGA et al. (1995), indica a água como bom extrator para Cl, N-NO₂, N-NO₃ e SO₄. Também foram referenciados bons trabalhos sobre a determinação de N-NO₃ com vários extratores por KEENEY e NELSON (1982). Para a extração de Fe²⁺, KATYAL e SHARMA (1980) utilizaram o extrator 1-10 o-phenanthroline (o-Ph) conseguindo boas extrações.

Os métodos utilizando HCl como agente extrator (QUADRO 4), têm apresentado resultados satisfatórios (HUNT, 1982 e MIYASAWA; PAVAN; BLOCK, 1984). Ainda segundo MIYASAWA, PAVAN e BLOCK (1984), o procedimento com HCl 1 mol/L mostrou-se eficiente em extração para Ca, Mg, Mn, Cu e Zn e não tão eficiente para P e Fe, em acordo com BAKER e GREWELING, (1967).

QUADRO 4 - MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM TECIDOS DE PLANTAS, UTILIZANDO HCL 1 mol/L COMO AGENTE EXTRATOR

Extração com HCl
Pesar 0,5g de amostra em balão volumétrico de 50ml
Adicionar 25 ml de HCl 1 mol/L
Pesar em balança analítica de precisão
Aquecer por 15 minutos, à temperatura de 80°C
Resfriar a temperatura ambiente
Pesar e reajustar o peso com água deionizada
Agitar a solução em “agitador” horizontal por 50 minutos
Filtrar
Análise

FONTE: MIYASAWA, M.; PAVAN, M. A.; BLOCK, M. F. M.; Determination of Ca, Mg, K, Mn, Cu, Zn, Fe and P in coffee, soybean, corn, sunflower, and pasture grass leaf tissues by a HCl extraction method; Commun. Soil Science and Plant Analysis; New York; v. 15(2), p. 141-147; 1984.

NOTA: Informações trabalhadas pelo autor;

TANG (1999), analisou Cu, Mn e Zn em plantas acumulativas em Cu, utilizando como extrator HCl 2N. A concentração de HCl como agente extrator, bem como o tempo e aquecimento, varia de acordo com o critério e a metodologia empregada por cada pesquisador. O trabalho de MIYASAWA, PAVAN e BLOCK (1984), testou HCl em três concentrações: 0.5, 1.0 e 2.0 N; sendo 1 mol/L a mais satisfatória.

O método de extração em HCl é um método de relativa simplicidade, além de apresentar baixo custo e pouco risco no manuseio ácido

3.8.3.1 Reações envolvendo extração com HCl

É um processo que não necessita de digestão para obtenção de elementos minerais em tecidos de plantas, ou seja, não há destruição integral da porção orgânica.

Geralmente os elementos minerais solubilizados mediante a adição de um determinado ácido diluído (geralmente HCl). OHLWEILER (1974) indica HCl como um dos melhores solubilizadores de óxidos. Ainda, HCl dissolve bem carbonatos e fosfatos, porém não tem boa atuação perante sulfetos, sulfatos e silicatos, dependendo dos elementos com que estes ânions se apresentam. Sulfetos e sulfatos dissolvem-se bem na presença de H_2SO_4 , HNO_3 e HClO_4 , e silicatos na presença de HF em associação com H_2SO_4 . Segundo JEFFERY et al. (1992), quando concentrado, o HCl dissolve a maioria dos metais e óxidos metálicos, em geral, aqueles que estão abaixo do hidrogênio na série eletroquímica. Porém, OHLWEILER (1974) cita que na série eletroquímica, o HCl dissolve os metais que estão acima do hidrogênio.

Alguns elementos podem ser extraídos de plantas com uma simples solução aquosa, outros estão ligados ou complexados de maneira mais intensa, tendo sua extração dificultada. Estas substâncias insolúveis ou metais não solúveis em via úmida podem ser solubilizados por fusão, mediante a adição de reagentes específicos. Conhecidos como fluxos, o emprego destes reagentes depende da composição química da substância insolúvel e do elemento analítico visado. O reagente metaborato de lítio anidro tem efetiva ação em materiais que contém sílica, que é um composto geralmente de difícil dissolução (OHLWEILER, 1974 e JEFFERY et al., 1992).

Quando os ácidos são adicionados à amostras contendo metais, ligas metálicas, carbamatos, pode haver evolução de gás ou vapor de água, caso não haja um condensador de refluxo (SMITH, 1965). Por essa razão, é necessário a pesagem da solução imediatamente após a adição do ácido, o peso original deve ser repostado (geralmente com água deionizada) para se obter melhor precisão na determinação analítica.

Segundo (OHLWEILER, 1974) e (JEFFERY et al., 1992), os procedimentos de extração para espécies orgânicas, em geral, não possuem o mesmo grau de seletividade que pode ser conseguido em sistemas contendo metais. A extração tem sua eficiência aumentada quando espécies iônicas a serem extraídas tiverem sua carga anulada, ou por associação iônica, ou pela formação de complexos quelato-metálico neutros. A estabilidade do complexo quelato-metal aumenta de acordo com o aumento da força do agente quelante. Também, quanto maior e mais hidrofóbica for a espécie molecular, melhor será a sua extração.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ ANALÍTICA

A matriz para a presente investigação constou de material oriundo de um experimento de calagem em erva-mate. No decorrer dos anos, este povoamento de *Ilex paraguariensis* vem servindo como fonte de dados e pesquisas afins. O mais recente trabalho, avaliou a condição nutricional e produtividade da erva-mate em função de efeito residual de calagem (CARNEIRO; REISSMANN, 2001).

4.1.1 Espécie

A espécie utilizada no presente estudo foi erva-mate (*Ilex paraguariensis*). Foram utilizadas amostras de uma população com idade de 10 anos, constituindo a matriz para a comparação metodológica.

4.1.2 Característica do Experimento a Campo

As amostras de plantas foram provenientes de ensaio instalado a campo, na fazenda Canguiri, de propriedade da Universidade Federal do Paraná, localizada no município de Pinhais/PR, no ano de 1991, seguindo delineamento estatístico em blocos ao acaso com cinco tratamentos, e seis repetições (REISSMANN et al., 1997).

- Tratamento 1: saturação por bases igual a 11,6% (testemunha);
- Tratamento 2: saturação por bases igual a 25,0%;
- Tratamento 3: saturação por bases igual a 50,0%;
- Tratamento 4: saturação por bases igual a 75,0%;
- Tratamento 5: saturação por bases igual a 100,0%;

4.1.3 Seleção de Amostras no Campo

A TABELA 5 apresenta o número mínimo de árvores a serem coletadas por parcela (6), definido segundo a fórmula de Stein (STEEL; TORRIE, 1960).

$$n = \frac{t^2 \cdot s^2}{(Le \cdot \bar{x})^2}$$

Onde: (n) número mínimo de árvores; (t^2) valor tabelado em função da probabilidade com n-1 graus de liberdade; (s^2) variância dos diâmetros as parcela; (Le); limite de erro aceitável em porcentagem; (\bar{x}) diâmetro à altura do peito médio da parcela.

As seis árvores dominantes foram selecionadas, dentre as dezesseis de cada parcela, em função da altura dominante de copa (APÊNDICE 1).

TABELA 5. - NÚMERO MÍNIMO DE ÁRVORES A SEREM AMOSTRADAS POR PARCELA SEGUNDO A FÓRMULA DE STEIN.

Repetições	Tratamentos				
	1	2	3	4	5
1	5,31	8,24	5,75	6,65	7,15
2	9,40	8,59	11,99	3,30	6,64
3	5,53	3,43	4,42	5,44	6,61
4	8,85	4,54	8,28	9,40	5,13
5	2,71	5,62	2,99	3,30	8,16
6	6,79	5,77	6,49	5,20	3,34
Média: 6,17					

4.1.4 Procedimento de Coleta

A coleta foi realizada na segunda quinzena de julho, foram retirados de três a quatro ramos com um ano de idade, de cada quadrante do terço médio da copa das árvores dominantes de cada parcela. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em cartuchos de papel e encaminhadas ao Laboratório de Nutrição de Plantas do Departamento de Solos da Universidade Federal do Paraná, para serem pesadas a fim de determinar a massa fresca. Após a secagem, as amostras foram novamente pesadas para obtenção da massa seca, com o auxílio de balança digital analítica (precisão = 0,01g).

4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE

4.2.1 Descontaminação

As amostras foram lavadas três vezes em água deionizada, objetivando a retirada de possíveis resíduos de solo, ou qualquer outro veículo de contaminação.

4.2.2 Secagem

Após a lavagem, as amostras foram secas em estufa a $\pm 70^{\circ}\text{C}$ com ventilação forçada, até peso constante. Temperaturas inferiores podem resultar numa desidratação aquém da esperada, enquanto temperaturas superiores podem decompor tecidos alterando o peso seco (JONES JR; WOLF; MILLS, 1991).

4.2.3 Seleção de Folhas

A partir das 6 plantas coletadas por parcela, as folhas foram homogeneizadas e então, selecionadas aleatoriamente e separadamente compondo uma amostra composta. A seleção constituiu-se de 100 folhas pecioladas, desprezando-se os ramos perfazendo um total de 30 amostras.

4.2.4 Tamanho de Partículas

Seqüencialmente, as folhas foram moídas até praticamente a consistência de pó. É necessário que as folhas sejam reduzidas à tamanhos menores para facilitar o processo de digestão ou extração Segundo JONES JR et al. (1991), a malha 20 “mesh” é suficiente quando a alíquota utilizada é maior que 1,0 g –; porém, quando a alíquota for menor, é necessário malha – 40 “mesh”.

Posteriormente as amostras foram acondicionadas em frascos devidamente fechados e armazenadas.

4.3 METODOLOGIAS ANALÍTICAS

O trabalho se propôs à avaliar a eficiência de cinco metodologias envolvendo digestão seca, digestão úmida e extração. As matrizes assim obtidas foram submetidas às seguintes metodologias analíticas:

- Digestão via úmida nitro-perclórica (adaptado de ZASOSKY e BURAU, 1977);
- Digestão via seca em cadinhos de porcelana (adaptado de PERKIN e ELMER, 1973);
- Digestão via seca em cadinhos de platina (adaptado de PERKIN e ELMER, 1973);
- Extração via úmida com HCl 1 mol/L (MIYASAWA; PAVAN e BLOCK, 1984);
- Extração via úmida com HCl 1 mol/L+d (adaptado de MIYASAWA; PAVAN e BLOCK, 1984);
(d = diluição 1:3 após extração em HCl 1 mol/L)

4.3.1 Digestão via úmida nitro-perclórica:

Pesou-se 0,4000 g ($\pm 0,0010$) de material seco moído diretamente em tubos Taylor (dimensão: 25 mm x 200 mm, capacidade: 50 mL). Os tubos foram colocados equidistantes em bloco aquecedor de alumínio com capacidade para 40 tubos. A cada tubo foram adicionados 7 mL de ácido nítrico concentrado, sob temperatura ambiente. Após o repouso por uma noite, teve início o aquecimento, 80 - 100°C por aproximadamente 3 horas e 30 minutos, provocando evaporações de ácido nítrico. Em seguida foi adicionado 1 mL de ácido perclórico concentrado (72%). A temperatura foi gradativamente aumentada até atingir 200°C, procedendo-se a digestão até a dissipação de vapores emanados do tubo. Quando há resquícios de material orgânico, caracterizado por coloração escura da solução, é necessário a adição de mais 0,5 mL de ácido perclórico concentrado e aquecimento até a solução alcançar a cor clara, ou ligeiramente amarelada que desaparecerá após a adição de água deionizada. Segundo ZASOSKY e BURAU (1977), freqüentemente também podem ser observados

pequenos cristais de perclorato de potássio que podem ser eliminados com a adição de água deionizada e posterior aquecimento a 80°C; ou ainda, também pode eventualmente ocorrer a presença de sílica sob a forma de uma massa branco-cinza no fundo do tubo, principalmente em materiais com altos teores de Si, sendo necessária a correção do volume. Após a adição de 20 mL de água deionizada, a solução estava pronta para análise. Não houve necessidade de filtração.

4.3.2 Digestão via seca em cadinhos de porcelana:

Pesou-se 1,0000 g ($\pm 0,0010$) de material seco moído da amostra diretamente dentro de cadinhos de porcelana. Os cadinhos foram levados ao forno-mufla ainda frio, sendo a temperatura gradativamente elevada à 500°C. Após alcançada a temperatura os cadinhos permaneceram por aproximadamente 3 horas. O esfriamento ocorreu naturalmente. Então, foram adicionadas 5 gotas de HCl 3mol/L a cada cadinho, para auxiliar na decomposição. Em seguida, os cadinhos retornaram ao forno-mufla por mais 3 horas, para assegurar a completa decomposição do material. A cor a ser alcançada no material decomposto deve ser cinza-claro. Caso ainda seja observada a presença de material não completamente oxidado, é necessário a adição de 0,5 mL de HCl concentrado e retorno ao forno-mufla por mais 3 horas. Após o esfriamento, foram adicionados 10 mL de HCl 3mol/L e aquecimento em placa aquecedora a 80°C por 15 minutos, para a completa solubilização das cinzas. Cuidados devem ser tomados para evitar a fervura da solução. O próximo passo foi a filtração da solução com papel filtro (JP 42 Quanta 15 cm – Cinza 0,007) em balões volumétricos de 100 mL, completando o volume com água deionizada. A solução foi transferida para frascos próprios de acondicionamento, estando apta à leitura.

4.3.3 Digestão via seca em cadinhos de platina:

Pesou-se 0,5000 g ($\pm 0,0010$) de material seco moído da amostra diretamente dentro de cadinhos de platina. Os cadinhos foram levados ao forno-mufla ainda frio, sendo a temperatura gradativamente elevada à 500°C. Após alcançada a temperatura os cadinhos permaneceram por aproximadamente 3 horas. O esfriamento ocorreu de forma natural. Então, foram adicionadas 3 gotas de HCl 3mol/L a cada cadinho, para

auxiliar na decomposição. Em seguida, os cadinhos retornaram ao forno-mufla por mais 3 horas, para assegurar a completa decomposição do material. A cor a ser alcançada no material decomposto deve ser cinza-claro, caso ainda seja observada a presença de material não completamente oxidado, é necessário a adição de 0,5 mL de HCl concentrado e retorno ao forno-mufla por mais 3 horas. Após o esfriamento, foram adicionados 5 mL de HCl 3mol/L e aquecimento em placa aquecedora a 80°C por 15 minutos, para a completa solubilização das cinzas. Cuidados devem ser tomados para evitar a fervura da solução. O próximo passo foi a filtragem da solução com papel filtro (JP 42 Quanty 15 cm – Cinza 0,007) em balões volumétricos de 50 mL, completando o volume com água deionizada. A solução foi transferida para frascos próprios de acondicionamento, estando em condição de leitura.

4.3.4 Extração via úmida em HCl 1 mol/L:

Pesaram-se 0,5000 g ($\pm 0,0010$) de material de amostra previamente seco e moído diretamente em balões volumétricos de 50 mL. Em seguida, foram adicionados 25 mL de HCl 1 mol/L a cada tubo e obtido o peso. Os balões com as amostras foram aquecidos por 15 minutos à temperatura de 80°C. Após o resfriamento à temperatura ambiente, o peso foi reajustado ao peso inicial com água deionizada, devido a possíveis evaporações de HCl. A seguir, as amostras foram submetidas a um agitador horizontal por 50 minutos. As amostras foram filtradas em papel filtro (Framex quantitativo 15 cm - 389³ - liberação lenta) e acondicionadas em frascos apropriados, estando em condições de leitura.

4.3.5 Extração via úmida em HCl 1 mol/L+d

(d = diluição 1:3 após extração em HCl 1 mol/L):

Pesou-se 0,5000 g ($\pm 0,0010$) de material de amostra previamente seco e moído diretamente em balões volumétricos de 50 mL. Em seguida, foram adicionados 25 mL de HCl 1 mol/L a cada tubo e obtido o peso. Os tubos com as amostras foram aquecidos por 15 minutos à temperatura de 80°C. Após o resfriamento à temperatura ambiente, o peso foi reajustado ao peso inicial com água deionizada, devido a

possíveis evaporações de HCl. A seguir, as amostras foram submetidas a um agitador horizontal por 50 minutos. As amostras foram filtradas em papel filtro (Framex quantitativo 15 cm - 389³ - liberação lenta) e posteriormente diluídas à proporção 1:3 com água deionizada. As soluções foram acondicionadas em frascos apropriados, estando prontas para análise.

Os elementos químicos **Ca, Mg, Fe, Zn, Mn e Cu** foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica em chama de ar-acetileno, **Al** em chama de óxido nitroso-acetileno também em espectrofotometria de absorção atômica; e **K** foi medido por espectroscopia de emissão atômica.

4.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

4.4.1 Análise de Variância

No laboratório, foi estabelecido um novo arranjo estatístico afim de melhor avaliar as metodologias propostas neste trabalho. Todos os elementos (K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn e Al) foram submetidos a testes de análise de variância com arranjo em parcela sub-dividida, a partir de um delineamento em blocos ao acaso realizado à campo; com o objetivo de avaliar as fontes de variação, comparar as médias entre e dentro dos métodos e níveis de saturação por bases, bem como a interação destes .

Os métodos de solubilização testados foram: digestão úmida nitro-perclórica, digestão seca em cadinhos de porcelana, digestão seca em cadinhos de platina, extração em HCl 1 mol/L e extração em HCl 1 mol/L+d. Os níveis de saturação por bases testados foram caracterizados como sub-parcelas: nível 1 - 11,6%; nível 2 - 25,0%; nível 3 - 50,0%; nível 4 - 75,0% e nível 5 - 100,0%. Cada tratamento foi repetido 6 vezes, caracterizando as amostras: números 11 a 16 (nível 1); 21 a 26 (nível 2); 31 a 36 (nível 3); 41 a 46 (nível 4); e 51 a 56 (nível 5), totalizando 30 amostras.

As fontes de variação: métodos, blocos, saturações e interação métodos x saturações foram submetidas à análise de variância (Fischer - Teste: $F_{0,05}$ e $F_{0,01}$).

A comparação de médias foi realizada pelo teste de Tukey (5% de probabilidade), onde foram estabelecidos, segundo GOMES (1976), quatro níveis de de comparação de cada elemento testado: comparação entre médias de métodos;

comparação entre médias de níveis de saturação por bases; comparação entre médias de níveis de saturação por bases dentro de um mesmo método; e comparação entre médias de métodos dentro de um mesmo nível de saturação por bases. As comparações dentro de variáveis caracterizam o desdobramento do teste Tukey, para o caso da variável interação mostrar-se significativa.

4.4.2 Análises de Regressão e Correlação

Neste trabalho foram utilizados modelos matemáticos lineares para as correlações e regressões aplicadas às variáveis amostrais. A análise de correlação foi verificada através de relações funcionais por intermédio de expressões analíticas, resumidas à um coeficiente de correlação.

As proporcionalidades entre solubilizações dos métodos correspondem às médias das determinações obtidas expressas em porcentagem.

4.4.3 Análise de Precisão dos Métodos

A repetibilidade (precisão) de cada método foi testada a partir de amostras do conjunto, tomadas ao acaso (uma amostra diferente para cada metodologia), com 9 repetições e submetidas à análise completa. A avaliação foi realizada com base nos desvios em torno da média e coeficientes de variação. As curvas de calibração de cada elemento foram comuns as 5 metodologias testadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FONTES DE VARIAÇÃO

5.1.1 Efeito de Métodos

A análise de variância indicou o efeito significativo das metodologias para todos os elementos analisados (K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn e Al) ao nível de significância 1% (QUADRO 5). Em trabalho semelhante, ANDERSON e HENDERSON (1988), analisando P, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn e Al, também constatarem variações significativas, segundo análises de variância, entre os métodos propostos, o material digerido e a interação métodos x material digerido.

QUADRO 5 - VALORES DE “F” PARA A FONTE DE VARIAÇÃO “MÉTODOS”, SEGUNDO ARRANJO AMOSTRAL EM PARCELAS SUB-DIVIDIDAS.

Fonte	F requ. (0,05)	F requ. (0,01)	Elementos (F observado)							
			K	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn	Al
Métodos	2,87	4,43	99,12	394,49	109,75	65,65	67,49	67,98	46,54	71,82

5.1.1.1 Digestão úmida nitro-perclórica

A digestão úmida que envolve a utilização de ácidos nítrico e perclórico mostrou-se potencialmente melhor na solubilização de Al (495,17 mg/kg), Ca (8,823 g/kg), K (7,971 g/kg), Cu (9,92mg/kg) e Fe (68,40 mg/kg); sendo Ca e Cu igualmente solubilizados com HCl 1 mol/L. A determinação para os elementos Mg, Mn e Zn, foi eficiente, no entanto, inferior àquela com HCl 1mol/l+d (TABELA 6). ZASOSKI e BURAU (1977), trabalhando com material referenciado (SRM 1571 - folhas de orquídeas) em digestão nitro-perclórica, encontraram bons resultados para P, K, Ca, Mg, Cu, Mn e Zn, exceto para Fe, onde os desvios em relação à amostra referência foram significativos.

TABELA 6 - TESTE DE MÉDIAS PARA CONCENTRAÇÃO FOLIAR DOS ELEMENTOS EM FUNÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE QUÍMICA FOLIAR UTILIZADO.

Métodos	Elementos							
	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn	Al
	g/kg			mg/kg				
Dig. nitro-perclórica	7,971 a	8,823 a	8,195 c	68,400 a	969,60 c	9,917 a	30,07 b	495,17 a
Dig. cad. porcelana	6,880 c	5,687 c	8,800 b	56,233 b	1004,37 bc	7,333 c	25,78 c	447,33 b
Dig. Cad. platina	6,288 d	5,483 c	7,407 d	50,700 c	853,87 d	7,233 c	26,73 c	399,67 d
Extr. HCl 1 mol/L	7,741 ab	8,755 a	8,720 b	42,550 d	1042,57 b	10,401 a	34,27 a	424,17 c
Extração HCl 1 mol/L+d	7,596 b	6,627 b	9,400 a	49,538 c	1167,67 a	8,400 b	34,60 a	438,00 bc

Para aumentar os limites de detecção e a precisão analítica no emprego da digestão com $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, ZASOSKI e BURAU (1977) sugeriram a digestão de 3 g de amostra. Adicionalmente, com a digestão nitro-perclórica, possivelmente esse peso de amostra também possa ser empregado. O inconveniente é uma demanda maior de ácido por amostra. WIKOFF e MORAGHAN (1986), comentam que a sílica presente em materiais orgânicos diminui a eficácia da digestão úmida, bem como a determinação de Fe, Mn e Zn; e sugerem HF para a completa digestão de silício. Porém, com o uso de HF, recipientes de composição vítrea não podem ser utilizados.

Segundo MUNTER, HALVERSON e ANDERSON (1984), a maioria dos laboratórios utiliza a combinação HNO_3 e HClO_4 na digestão úmida; porém, quando o ácido HNO_3 foi usado isoladamente com subsequente determinação em ICP-AES, foi bastante efetivo. A efetividade da digestão nitro-perclórica em digestões é amplamente comprovada (ZASOSKI; BURAU, 1977 e SMITH, 1965), sua utilização só não é maior devido aos perigos no manuseio dos ácidos, principalmente do perclórico. No entanto, novas pesquisas para *Ilex sp* devem ser feitas, visto que para solubilização de Mg em outras espécies esta digestão é amplamente utilizada.

Contudo, algumas limitações podem ser observadas na digestão nitro-perclórica, como impossibilidade de análise para N devido a adição de nitratos; perigos de explosão quando alguns passos são realizados de forma inadequada; tempo longo para digestão completa, possíveis reações de co-precipitação de ClO_4^- com alguns elementos (principalmente K); exige atenção do operador em boa parte do

tempo do processo de digestão; e requer muito cuidado no manuseio dos ácidos, necessitando ser trabalhado sob capela.

5.1.1.2 Digestão em cadinhos de porcelana

Na tabela 6 é possível observar que o método digestão seca em cadinhos de porcelana não foi superior estatisticamente aos demais métodos para nenhum dos elementos testados. No entanto, mostrou eficiência em solubilizar os elementos Al (447,33 mg/kg), Fe (56,23 mg/kg), Mg (8,80 g/kg), K (6,88 g/kg) e Mn (1004,37 mg/kg). Mas obteve baixo desempenho para Ca, Cu e Zn (TABELA 6). Para Mg, o método foi estatisticamente igual ao método HCl 1 mol/L.

Em trabalho realizado por WIKOFF e MORAGHAN (1986) concluiu-se que a digestão via seca foi o método que obteve as maiores concordâncias de resultados com amostras de referência padrão (National Bureau of standards - NBS), comparativamente à outros três métodos: digestão úmida nitro-perclórica; digestão úmida perclórica + peróxido de hidrogênio em recipiente fechado; e digestão úmida sulfúrica + peróxido de hidrogênio.

A temperatura utilizada no método (500°C) foi constante para todas as amostras mufladas. ISAAC E JONES JR (1972), testando diferentes temperaturas em cadinhos de “vycor”, concluíram que temperatura de 400°C não promove a completa decomposição do material. BAETZ e KENNER (1973), sugerem a inutilização de amostras que não foram completamente oxidadas, devido à presença de possíveis complexos formados com alguns metais, principalmente na presença de cobalto. Já os procedimentos via seca (cadinhos de porcelana e platina) propostos neste trabalho utilizaram-se da requeima para assegurar a completa oxidação do material, verificada em todas as amostras conforme (PERKIN-ELMER, 1973).

Na digestão via seca pode ocorrer a adsorção de elementos a silicatos (TEDESCO et al.,1995) e também existe a possibilidade de absorção de elementos pelas paredes dos frascos (PIJCK; GILLIS; HOSTE, 1961). Não há casos de volatilização para os elementos Ca e Zn. No entanto K, Mn, Fe e Al, em certos casos, podem ser perdidos por volatilização. Neste trabalho, estes elementos mostraram-se proporcionalmente menores em solubilização comparativamente aos outros métodos.

ISAAC e JONES JR (1972), observaram que Ba, Ca, Mg, Mo, P, Sr e Zn não foram afetados pela temperatura de digestão, enquanto que Al, B, Cu, Fe, K e Mn mostraram variações. A concentração dos elementos K e Mn diminuiu proporcionalmente com o aumento da temperatura e tempo de incineração, enquanto Al, B e Fe tiveram seus valores aumentados. Cu foi o único elemento que teve sua concentração significativamente diminuída na temperatura de 400°C, no entanto, em 500°C, alcançou a máxima concentração, tendo novamente um ligeiro e gradativo decréscimo em 600 e 700°C.

MUNTER, HALVERSON e ANDERSON (1984), observaram em cadinho de porcelana, um aumento de 42,5% na recuperação de Na, 6,8% na recuperação de Cu, 4,3% na recuperação de Fe, e 3,8% na recuperação de Mn, em relação à cadinhos de quartzo.

Ainda, segundo MUNTER, HALVERSON e ANDERSON (1984), para elementos como P, K, Ca, Mg, Al, Zn, B e Cr, não houveram diferenças significativas ao se comparar a extração via seca em cadinhos de pirex com cadinhos de porcelana. Eles observaram, entretanto, uma maior recuperação em cadinhos de porcelana, na ordem de 3,1% para K, 4,5% para Mn, 5% para Fe e Al, e 8,4% para Cu.

Segundo VANDECASTEELE e BLOCK (1993) e ANDERSON e HENDERSON (1988), os métodos que se baseiam em combustão via seca (digestão em cadinhos de porcelana e platina, entre outros), vêm sendo substituídos aos poucos pelos métodos de oxidação úmida. A substituição vem acontecendo devido a alguns fatores como: perdas de alguns elementos por volatilização, incineração muito baixa de alguns materiais, dificuldade de solubilização do material incinerado, necessidade de filtragem e possibilidade de contaminação. Porém, algumas vantagens também podem ser observadas como utilização reduzida de reagentes, curto tempo de digestão quando não é necessário requeima, relativa simplicidade do processo e que requer pouca atenção por parte do operador.

5.1.1.3 Digestão em cadinhos de platina

A digestão via seca em cadinhos de platina mostrou-se um tanto quanto irregular e com valores de determinação menores em relação aos demais métodos para

a maioria dos elementos. As determinações dos elementos K, Mg, Ca, Mn, Zn, Fe e Cu foram muito inferiores numericamente às obtidas pelos outros métodos (TABELA 6). Em geral, o método de digestão em cadinho de platina ficou bem abaixo dos demais, sugerindo problemas no processo de digestão ou solubilização das cinzas, ou até mesmo no processo de leitura.

O baixo desempenho atestado pelos valores encontrados na digestão em cadinhos de platina não eram esperados devido à suposta maior pureza da platina em relação a materiais de outros recipientes, sugerindo que algum problema possa ter acontecido durante o processo de digestão e/ou solubilização. O fator tempo de incineração pode ser descartado como causa-problema, a partir do momento que foi realizada requieima das amostras. Esperava-se que os dois métodos de digestão via seca apresentassem resultados aproximados para todos os elementos devido às semelhanças nos processos, no entanto, os valores somente aproximaram-se para Ca, Cu e Zn.

Segundo o trabalho de ISAAC e JONES JR (1972), parte dos elementos testados apresentou incrementos na concentração (Al, B e Fe) com o aumento da temperatura acima de 500°C, quer por contaminação pelo forno-mufla, e/ou por solubilização de algum constituinte das paredes dos vasos de incineração. MUNTER, HALVERSON e ANDERSON (1984), encontraram níveis baixos de P em todas as amostras testadas quando a temperatura estava ao redor de 470°C. Algumas amostras também apresentaram reduções referentes aos elementos Ca, Mg, Fe, Al, K, Na e Mn, quando incineradas abaixo de 485°C. No entanto, Al apresentou acréscimos proporcionais a cada aumento de temperatura acima de 470°C. Segundo estes autores, em incinerações via seca, as liberações de Fe são bastante variáveis. No trabalho de WATSON¹, citado por MUNTER, HALVERSON e ANDERSON (1984), também são observadas variações nos teores de Fe obtidos por digestões secas e úmidas. Em trabalho com folhas de orquídeas (ALVAREZ, 1980), as variações entre os métodos via seca e via úmida foram significativas para o elemento Fe e não significativas para os elementos K, Ca, Mg, Mn, Cu e Zn.

¹ WATSON, M.E. Communications in Soil Science and Plant Analysis, v. 12, p. 601-617, 1981.

A solubilização de Fe foi menor na digestão úmida nitro-perclórica, devido à presença de silicatos. No entanto, a digestão via seca originou valores de Fe muito próximos aos fornecidos pelo material de referência padrão.

O processo de solubilização das cinzas nos métodos de incineração via seca também podem interferir sobre os resultados. Os fatores quantidade e concentração dos agentes solubilizadores empregados é bastante variável entre os pesquisadores (HAYNES, 1980, JONES JR; WOLF; MILLS, 1991, WALINGA et al.,1995). Este método utilizou 5 mL de HCl 3 mol/L e aquecimento por 15 minutos, primeiramente com o ácido e depois com água deionizada. De acordo com MUNTER, HALVERSON e ANDERSON (1984), a digestão seca sem o uso de aquecimento no processo de solubilização das cinzas tem menor probabilidade de contaminação, mas a recuperação de elementos como Fe e Al pode ser incompleta. Portanto, quando dentre os elementos de interesse estão Fe e/ou Al, o aquecimento da solução acidificada se faz necessário.

5.1.1.4 Extração em HCl 1 mol/L

O método extração em HCl 1mol/L proporcionou altas extrações para Cu (10,401 mg/kg), Zn (34,27 mg/kg), Ca (8,755 mg/kg) e K (7,741 mg/kg), seguidos por Mg, Mn, Al e Fe (TABELA 6). TANG, WILKE e HUANG (1999) utilizaram extração em HCl 2 mol/L para obtenção de Cu, incluindo extrações em plantas acumuladoras, com níveis chegando até 1102 mg/kg de Cu na matéria seca de tecido. Os resultados mostraram proximidade entre as extrações para Cu, Zn, Ca, Mn, K e Mg, com as determinações obtidas pelos demais métodos. Enquanto que, para Fe e Al, os valores foram baixos.

A determinação obtida para K, Ca e Cu foi estatisticamente igual (Tukey 5%) a digestão nitro-perclórica. Para Zn, o método foi estatisticamente igual à extração em HCl 1 mol/L+d. No entanto, as concentrações máximas foram conferidas pela digestão nitro-perclórica para K e Ca, e pela extração em HCl 1 mol/L+d para Zn (TABELA 6).

HUNT (1982), analisando cátions (K, Ca e Mg) através de extração em HCl, não observou variações significativas nas extrações quando foram feitas alterações na concentração do ácido, peso da alíquota, tempo de aquecimento e temperatura de aquecimento. Porém, observou uma ligeira vantagem na extração com HCl 0,5 mol/L,

principalmente para Ca. No entanto, MIYASAWA, PAVAN e BLOCK (1984), testando HCl 0,5, 1,0 e 2,0 mol/L, encontraram a concentração 1 mol/L como a mais efetiva na extração. Segundo BAKER e GREWELING (1967), maiores sensibilidades são conseguidas para Zn e Mn, quando são usados solventes orgânicos como extratores.

Além da concentração do ácido, as variáveis tempo e temperatura de extração são responsáveis diretas pelo sucesso da solubilização. Neste trabalho o aquecimento das amostras foi realizado em temperatura de 80°C (± 7) durante 15 minutos, havendo a necessidade de reajuste do volume devido à vaporizações do ácido. MIYASAWA, PAVAN e BLOCK (1984), realizaram extrações de P, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu e Zn com HCl, aquecendo à temperatura de 80°C por 15 minutos, também com reajustes de volume.

Outras temperaturas e tempos de aquecimento foram avaliados por MIYASAWA, PAVAN e BLOCK (1984), contudo, a temperatura de 80°C por 15 minutos foi considerada a mais efetiva; razão essa para que fosse utilizada pelos métodos de extração estudados neste trabalho. Estas considerações podem ser extrapoladas para o método de extração em HCl 1 mol/L+d.

A razão “peso da alíquota / volume de ácido” utilizada neste trabalho foi 0,500 g / 25 mL de HCl 1 mol/L, considerada por MIYASAWA, PAVAN e BLOCK (1984) como satisfatória para extração da maioria dos elementos de interesse (P, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu e Zn). No trabalho realizado por HUNT (1982), apesar de não serem observadas diferenças estatísticas entre as razões “0,10 g / 50 mL HCl” e “1,00 g / 50mL HCl”, constatou-se que a razão “0,10 g / 50mL HCl” obteve menores coeficientes de variação, resultando em maior precisão.

Segundo VANDECASTEELE e BLOCK (1993), as mais importantes variáveis na extração de elementos são: a escolha do extrator químico, o pH da solução e o uso de agentes mascaradores (complexantes). Outro ponto a ser observado é a densidade do extrator. De acordo com VANDECASTEELE e BLOCK (1993), na extração de elementos, a densidade do solvente deve ser maior que a da água, permitindo uma mais fácil e rápida remoção.

5.1.1.5 Extração em HCl 1 mol/L+d

A extração em HCl 1 mol/L+d corresponde à extração realizada com o ácido na concentração 1 mol/L, e posterior diluição do extrato na proporção 1:3 (d). Portanto, a leitura das concentrações é feita numa concentração de 0,333 mol/L do ácido, aproximadamente.

Os teores de Mg (9,400 g/kg), Mn (1167,67 mg/kg) e Zn (34,60 mg/kg), obtidos pelo método em HCl 1 mol/L+d mostraram-se elevados em relação às determinações obtidas pelos outros métodos testados, sendo que Mn e Mg foram significativamente diferentes (Tukey 5%) de todos os demais métodos, enquanto que Zn foi significativamente igual à extração em HCl 1 mol/L (TABELA 6).

BAKER e GREWELING (1967), testando extratos de diferentes plantas em extração com NH_4EDTA 0,1 M obteve bons resultados para Ca, K e Mg, porém as concentrações de Cu, Zn e Mn foram consideradas baixas.

Os métodos de extração em HCl 1 mol/L e HCl 1 mol/L+d e o método de digestão em cadinho de porcelana podem perfeitamente ser utilizados para obtenção de Mg em análises de rotina em laboratórios.

Assim como na concentração do ácido HCl 1 mol/L, na leitura com concentração de 0,33 mol/L, a determinação de Fe também foi baixa, porém com teores acima dos obtidos na extração HCl 1 mol/L, representando 72,42% do total extraído deste elemento na digestão nitro-perclórica (TABELA 6).

As considerações feitas para o método HCl 1 mol/L com relação à concentração do ácido, temperatura e tempo de aquecimento, podem também ser aproveitadas para o método HCl 1 mol/L+d; visto que a diluição 1:3 aconteceu após a realização destas etapas.

HUNT (1982), também utilizando HCl para extração de K, Ca e Mg, aqueceu em recipientes fechados à temperaturas de 30°C, 55°C e 75°C, em intervalos de tempo de 15, 45 e 120 minutos e não observou diferenças estatísticas relativas a estes tratamentos. O mesmo autor sugere que os recipientes de extração sejam fechados durante o aquecimento, evitando assim a necessidade de reajuste do volume por evaporação de HCl.

A determinação de K em HCl 1 mol/L+d possivelmente sofreu algum tipo de interferência relacionada a diluição, visto que o extrato é o mesmo nos dois processos de extração, e a intensidade de leitura de HCl 1 mol/L+d foi relativamente menor à extração em HCl 1 mol/L. HUNT (1982), atestou que a concentração de HCl 0,5 mol/L extraiu mais Ca em relação às concentrações 1,5 mol/L e 3,0 mol/L do mesmo ácido.

5.1.2 Efeito de Blocos

As diferenças entre blocos foram observadas para Ca ($F_{0,05}$); e para K, Mg, Mn, Fe, Zn e Al ($F_{0,01}$); (QUADRO 6). Somente Cu não apresentou nenhuma diferença estatística em relação à blocos.

QUADRO 6 - VALORES DE “F” PARA A FONTE DE VARIAÇÃO “BLOCOS”, SEGUNDO ARRANJO AMOSTRAL EM PARCELAS SUB-DIVIDIDAS.

Fonte	F requ. (0,05)	F requ. (0,01)	Elementos (F observado)							
			K	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn	Al
Blocos	2,71	4,10	111,17	3,34	81,00	6,69	94,16	1,02	60,32	11,70

5.1.3 Efeito da Saturação por bases

Os níveis de saturação por bases afetaram significativamente os seguintes elementos Fe, Zn e Al a 1% de significância, e Mg e Mn com 5% de significância (QUADRO 7).

QUADRO 7 - VALORES DE “F” PARA A FONTE DE VARIAÇÃO “SATURAÇÃO POR BASES”, SEGUNDO ARRANJO AMOSTRAL EM PARCELAS SUB-DIVIDIDAS.

Fonte	F requ. (0,05)	F requ. (0,01)	Elementos (F observado)							
			K	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn	Al
Saturações	2,47	3,56	2,24	0,12	3,03	5,25	2,66	1,71	9,36	3,66

Observando a tabela 7 pode-se visualizar a ligeira superioridade, segundo o teste estatístico Tukey (5%), das médias dos níveis de saturação 3 e 4 para a maioria dos elementos testados.

Os elementos K, Ca e Cu não tiveram suas concentrações variadas em função dos níveis de saturação. No entanto, apesar da “não significância” na análise de variância (1% e 5% de significância), aplicando-se o teste Tukey para K (5% de probabilidade) é possível verificar uma pequena influência dos níveis de saturação sobre os teores (TABELA 7).

Os elementos Mg, Mn, Fe, Zn e Al tiveram suas concentrações foliares diferenciadas em função dos níveis de saturação, sugerindo que os efeitos proporcionados pela calagem realizada dez anos atrás podem ainda estar influenciando, de certa forma, estes teores (TABELA 7). Adicionalmente, o nível de saturação 5, que corresponde à máxima saturação proporcionada no experimento e, conseqüentemente a uma maior elevação do pH, foi significativamente inferior para os elementos Mn, Zn e Al.

A comparação de médias para Mn entre os níveis de saturação por bases mostrou superioridade no nível 3 (1092,47 mg/kg), no entanto, não havendo diferenças estatísticas (Tukey 5%) entre os níveis 3, 2, 1 e 4. O nível 5 foi relativamente inferior (882,42 mg/kg); (TABELA 7).

Comparando as médias dos níveis de saturação para Al, nota-se que os níveis 1, 3, 2 e 4 (ordem decrescente para os valores de médias) não diferiram estatisticamente segundo Tukey (5%). O nível 1 apresentou média mais elevada (465,17 mg/kg), enquanto o nível 5 teve a mais baixa média (413,67 mg/kg), (TABELA 7).

Os níveis de saturação por bases 3, 4 e 5 para Fe e Mg alcançaram as maiores médias, sendo que para Mg, também o nível 1 foi estatisticamente igual aos anteriores. Para Zn, novamente os níveis 3 e 4 foram superiores, juntamente com o nível de saturação 2 (TABELA 7).

TABELA 7 - TESTE DE MÉDIAS (Tukey 5%) PARA CONCENTRAÇÃO FOLIAR* DOS ELEMENTOS EM FUNÇÃO DOS NÍVEIS DE SATURAÇÃO.

Níveis de Saturação	Elementos							
	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn	Al
	g/kg			mg/kg				
Nível 1 (11,6%)	6,898 b	7,077 a	8,255 ab	50,883 b	1000,77 ab	8,283 a	26,63 b	465,17 a
Nível 2 (25,0%)	7,608 a	7,112 a	8,198 b	50,333 b	1073,75 ab	8,567 a	35,47 a	449,33 ab
Nível 3 (50,0%)	7,335 ab	7,155 a	8,760 ab	56,617 a	1092,47 a	8,701 a	27,33 ab	456,33 ab
Nível 4 (75,0%)	7,204 ab	7,162 a	8,360 ab	53,050 ab	988,67 ab	8,983 a	35,95 a	419,83 ab
Nível 5 (100,0%)	7,430 ab	7,050 a	8,948 a	56,533 a	882,42 b	8,750 a	26,07 b	413,67 b

NOTA: * Os valores apresentados para os elementos foram obtidos a partir de médias das cinco metodologias experimentadas.

5.1.4 Efeito da Interação: Métodos x Saturação

No que diz respeito à interação “métodos x saturação por bases”, somente Fe mostrou-se significativo, ao nível de 5% de probabilidade (QUADRO 8).

QUADRO 8 - VALORES DE “F” PARA A FONTE DE VARIAÇÃO “INTERAÇÃO MÉTODOS x SATURAÇÃO”, SEGUNDO ARRANJO AMOSTRAL EM PARCELAS SUB-DIVIDIDAS.

Fonte	F requ.	F requ.	Elementos (F observado)							
	(0,05)	(0,01)	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn	Al
Int. Mét. x Sat.	1,75	2,22	0,26	0,59	0,21	1,85	0,16	1,27	0,13	0,16

5.2 DESDOBRAMENTO TUKEY (5%)

O desdobramento do teste Tukey é uma ferramenta estatística geralmente utilizada quando as interações existentes entre os fatores de variação são significativas.

Os testes estatísticos comparativos convencionais analisam valores a partir de médias, o que torna difícil a identificação de qual fator e/ou fatores são causa(s) da variabilidade. O desdobramento facilita esse tipo de comparação.

Neste trabalho, o desdobramento permitiu verificar e comparar mais precisamente o comportamento diferenciado de um determinado elemento em função

dos níveis de saturação por bases para cada método de forma distinta, e ainda, o efeito de um ou mais métodos dentro de cada nível de saturação por bases.

Houve efeito da interação entre as fontes de variação métodos e saturação por bases”, para Fe, mostrando que os métodos estudados responderam diferentemente em função dos níveis nutricionais do material analisado. Os métodos digestão nitroperclórica e extração em HCl 1mol/L+d sofreram variações devido às diferenças nas saturações por bases do solo possibilitando a verificação de pequenas variações. Por outro lado, os métodos digestão via seca em cadinhos de porcelana e platina e extração em HCl 1mol/L foram mais estáveis não detectando estas diferenças. A evidência da interação nas concentrações alcançadas pode ser observada nas figuras 7 e 8. Outra opção, em detrimento ao desdobramento, seria reorganizar a análise de variância de modo a destrinchar os fatores que apresentaram interação.

Apesar dos demais elementos (K, Ca, Mg, Mn, Cu, Zn e Al) não sofrerem o efeito da interação métodos x saturação, o apêndice 3 trás o tabelas constando o desdobramento completo, nas quais é possível verificar pequenas variações (a exemplo: Cu: nível 3; e Al: não sofre efeito da saturação nos níveis 1 e 5), e o desempenho de cada método para as concentrações em valores absolutos

5.2.1 Comparação entre médias fator A para um mesmo fator B

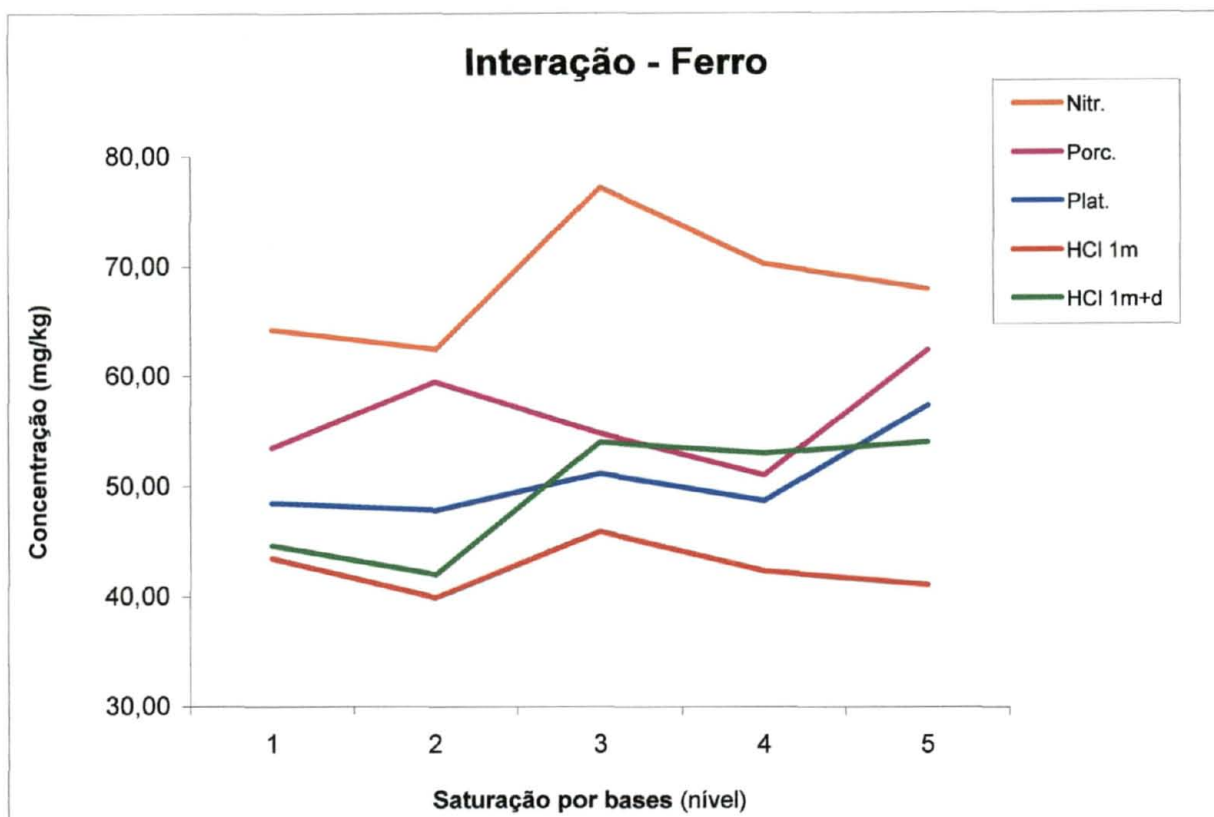
A digestão nitro-perclórica apresentou os maiores valores de determinação para Fe dentro de todos os níveis de sub-parcela, observando o valor máximo na sub-parcela 3 para Fe (77,17 mg/kg). O nível de saturação 3 apresentou a maior amplitude em função do método, porém as maiores variações estatísticas aconteceram no nível 5 (QUADRO 9).

QUADRO 9 – COMPARAÇÃO ENTRE MÉDIAS DE TRATAMENTOS FATOR “A”, PARA UM MESMO NÍVEL DO FATOR “B”.

Nível de Saturação	1	2	3	4	5
Ferro	Ni - 64,25 a	Ni - 62,42 a	Ni - 77,17 a	Ni - 70,25 a	Ni - 67,92 a
	Po - 53,50 ab	Po - 59,50 a	Po - 54,83 b	1M+d - 53,00 b	Po - 62,33 ab
	PI - 48,50 b	PI - 47,83 b	1M+d - 54,00 b	Po - 51,00 b	PI - 57,33 ab
	1M+d - 44,67 b	1M+d - 42,00 b	PI - 51,17 b	PI - 48,67 b	1M+d - 54,00 b
	1M - 43,50 b	1M - 39,92 b	1M - 45,92 b	1M - 42,33 b	1M - 41,08 c

5.2.2 Comparação entre médias fator B para um mesmo fator A

FIGURA 7 - COMPORTAMENTO DA VARIÁVEL **MÉTODOS** EM FUNÇÃO DO NÍVEL DE SATURAÇÃO.

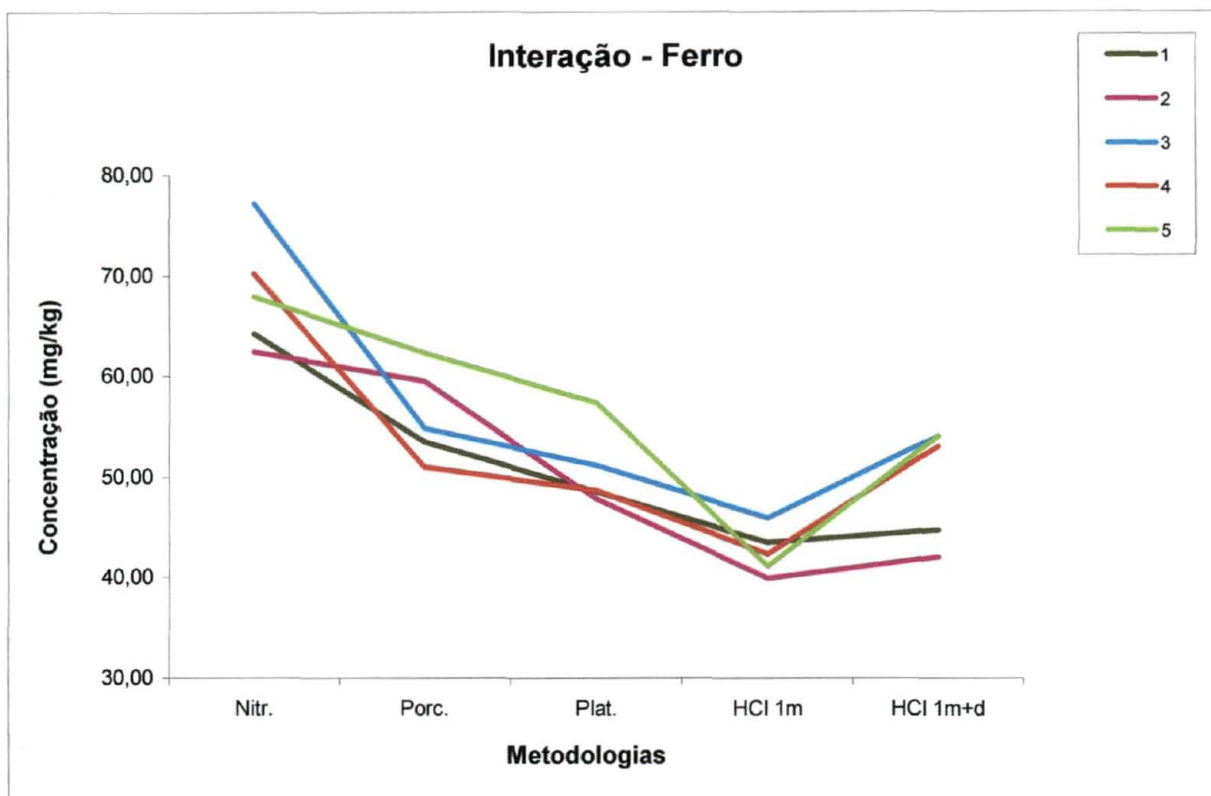


No quadro 10 é possível visualizar desvios comportamentais resultantes da interação, caracterizados pela não diferença estatística entre os níveis de saturação, dentro dos métodos incineração em porcelana, incineração em platina e extração em HCl 1 mol/L; e variações estatisticamente significativas entre os níveis, dentro dos métodos digestão nitro-perclórica e extração em HCl 1 mol/L+d. Adicionalmente, os níveis de saturação alternaram-se quanto à ordem de grandeza das concentrações.

QUADRO 10 – COMPARAÇÃO ENTRE MÉDIAS DE TRATAMENTOS FATOR “B”, PARA UM MESMO NÍVEL DO FATOR “A”.

Método	Nitrop.	Porc.	Plat.	HCl 1M	HCl 1M+d
Ferro	3 - 77,17 a	5 - 62,33 a	5 - 57,33 a	3 - 45,92 a	5 - 54,00 a
	4 - 70,25 ab	2 - 59,50 a	3 - 51,17 a	1 - 43,50 a	3 - 54,00 a
	5 - 67,92 ab	3 - 54,83 a	4 - 48,67 a	4 - 42,33 a	4 - 53,00 ab
	1 - 64,25 b	1 - 53,50 a	1 - 48,50 a	5 - 41,08 a	1 - 44,67 ab
	2 - 62,42 b	4 - 51,00 a	2 - 47,83 a	2 - 39,92 a	2 - 42,00 b

FIGURA 8 - COMPORTAMENTO DA VARIÁVEL SATURAÇÃO POR BASES EM FUNÇÃO DO MÉTODO UTILIZADO.



É difícil optar por um determinado método. Nesse caso, pergunta-se: os três métodos que não sofreram variação são mais estáveis ou são indiferentes frente às saturações? Da mesma forma, os dois métodos que apresentaram variabilidade, ou são instáveis, ou são adequados por melhor demonstrarem pequenas variações? De qualquer modo as diferenças existem e sugerem que nesta situação há variabilidade entre métodos.

5.3 REPETIBILIDADE

A tabela 8 apresenta os coeficientes de variação para a repetibilidade dos métodos para todos os elementos testados.

O método da digestão nitro-perclórica apresentou um alto coeficiente de variação para **K** (13,43%), ao contrário dos demais métodos testados, que proporcionaram baixos coeficientes, entre 1,55% e 4,84%. Talvez o **K** possa ter

sofrido algum tipo de interferência na ionização, ou interferência devido à condição extremamente ácida causada pelos reagentes.

Os coeficientes de variação para a repetibilidade de **Ca** foram considerados baixos, o coeficiente de variação máximo foi observado na digestão em cadinho de platina (6,60%) e o menor coeficiente na digestão em cadinho de porcelana (3,03%).

A avaliação da repetibilidade dos métodos para **Mg** atestou um baixo coeficiente de variação dentro de cada método, entre 1,82%, obtido na digestão em porcelana, e 3,72%, observado na extração em HCl 1 mol/L+d, caracterizando para este elemento, um dos menores coeficientes de variação para repetibilidade, quando comparado aos demais elementos testados.

Os coeficientes de variação para **Mn**, testando a repetibilidade dos métodos, foram considerados baixos, exceto na digestão nitro-perclórica, onde ocorreu um coeficiente de 9,36%.

O **Fe** é um elemento que geralmente apresenta muitas oscilações quando em leitura em espectrômetros de absorção atômica. É necessário que sua determinação seja sempre feita a partir de médias de leituras repetidas, processo esse feito pelo próprio equipamento de leitura. Essa característica de comportamento do Fe é confirmada nos coeficientes de variação testados para repetibilidade, sendo o elemento que apresentou os maiores coeficientes de variação. Neste trabalho, os coeficientes de variação obtidos para repetibilidade variaram entre 9,27% (extração em HCl 1 mol/L) e 14,04% (extração em HCl 1 mol/L+d).

Com exceção dos métodos de digestão via seca em cadinhos de platina (16,34%) e em cadinhos de porcelana (7,73%), os coeficientes de variação para **Cu** nos demais métodos foram relativamente baixos, girando em torno de 5%. O alto coeficiente de variação para Cu, sugere problemas em sua solubilização, visto que o Cu é geralmente um elemento bastante estável nas leituras. O Cu apresenta problemas de liberação quando a temperatura não atinge 500°C, e de ligeira volatilização quando ultrapassa 500°C (ISAAC e JONES JR, 1972).

TABELA 8 - TESTE DE REPETIBILIDADE (DP e CV) PARA OS ELEMENTOS EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA APLICADA.

Elementos	Digestão nitro-perclórica		Dig. cad. porcelana		Dig. Cad. platina		Extr. HCl 1 mol/L		Extr. HCl 1 mol/L+d	
	DP	CV (%)	DP	CV (%)	DP	CV (%)	DP	CV (%)	DP	CV (%)
K	0,679	13,43	0,217	4,84	0,114	1,96	0,136	1,55	0,136	1,55
Ca	0,332	4,66	0,215	3,03	0,517	6,59	0,250	4,05	0,442	5,43
Mg	0,383	3,34	0,150	1,81	0,211	2,56	0,221	3,20	0,212	3,72
Fe	3,152	10,51	4,986	11,05	4,479	10,78	3,712	9,62	4,750	14,03
Mn	33,918	9,36	9,369	1,49	21,47	3,46	22,531	2,61	22,531	2,61
Cu	0,529	5,10	0,782	7,73	1,453	16,34	0,559	5,88	0,712	5,79
Zn	1,633	11,02	3,232	12,81	2,728	14,97	0,527	1,35	0,661	2,23
Al	18,276	3,66	13,944	3,22	38,01	8,22	17,341	4,05	7,500	1,36

O **Zn** é um elemento que também freqüentemente apresenta variabilidade nas leituras em espectroscopia de absorção atômica. Analisando os coeficientes de variação para repetibilidade de Zn na tabela 8, é possível constatar que a variação foi alta nos tratamentos de digestão (14,97% em cadinhos de platina, 12,81% em cadinhos de porcelana e 11,02% na digestão nitro-perclórica), porém, a variação foi muito baixa nos métodos de extração (1,35% na extração com HCl 1 mol/L e 2,23% na extração em HCl 1 mol/L+d).

Os coeficientes de variação para os testes de repetibilidade de **Al** indicaram pouca variabilidade, com exceção da digestão em cadinhos de platina (8,22%), os demais índices variaram entre 1,36% (extração em HCl 1 mol/L+d) e 4,05% (extração em HCl 1 mol/L); (TABELA 8).

5.4 PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO

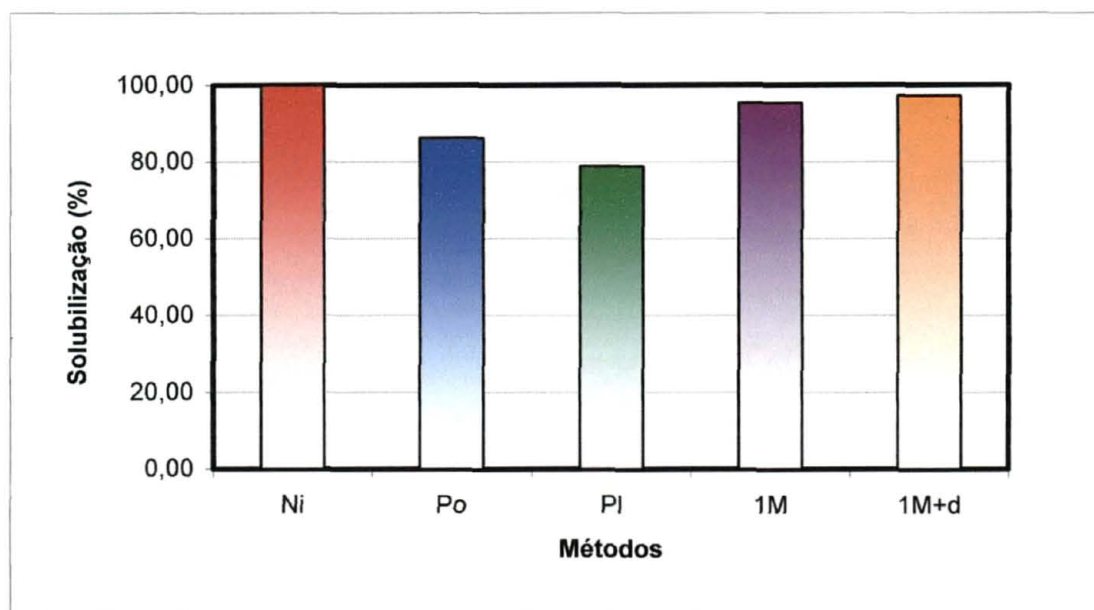
O método que alcançou os maiores teores na determinação comparativamente aos demais foi escolhido como referencial (100%) na comparação quanto à solubilização. Esse critério tem a finalidade de estimar a percentagem solubilizada por cada método de forma comparativa. A digestão nitro-perclórica obteve extração

máxima pa os elementos K, Ca, Fe e Al (tabela 6). O apêndice 4 apresenta os resultados referentes à proporcionalidade de solubilização em valores absolutos.

5.4.1 Potássio

A digestão seca em cadinhos de porcelana alcançou uma solubilização satisfatória, correspondendo a 86,31% do total obtido na digestão nitro-perclórica; porém, a digestão em cadinhos de platina não teve igual eficiência (78,88%); (FIGURA 7).

FIGURA 9 - PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO PARA POTÁSSIO EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA.



NOTA: digestão nitroperclórica (Ni); digestão via seca em cadinhos de porcelana (Po); digestão via seca em cadinhos de platina (PI); extração em HCl 1mol/L (1M); extração em HCl 1 mol/L+d (1M+d)

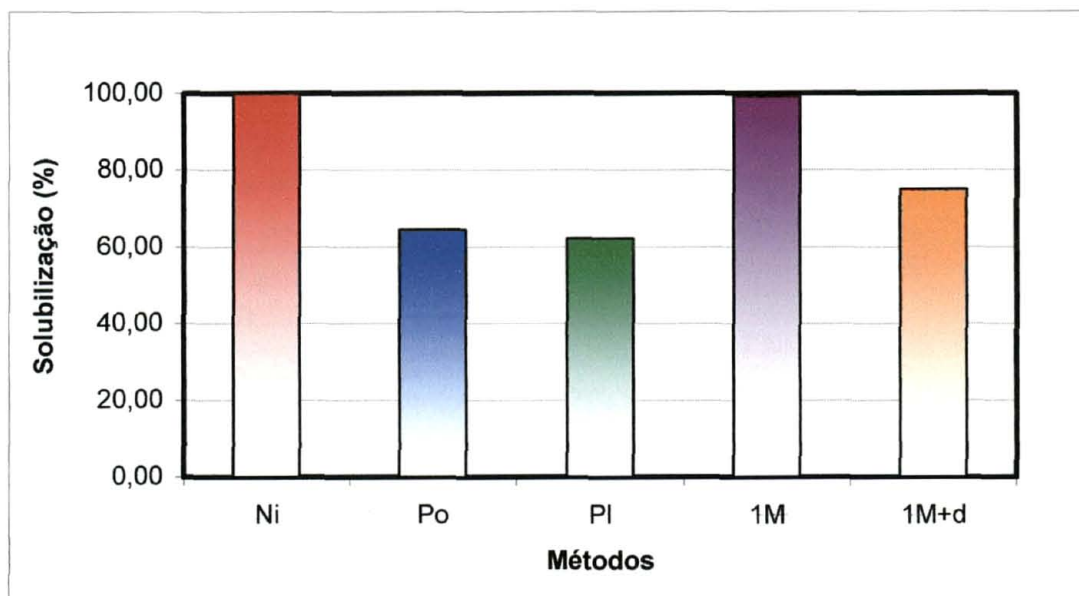
O K foi o segundo elemento a apresentar melhor regularidade entre as metodologias experimentadas, obtendo solubilizações satisfatórias em quatro dos cinco métodos, ficando atrás somente do Al, apresentado na figura 14.

5.4.2 Cálcio

A maior média de solubilização para Ca foi obtida pela digestão úmida nitro-perclórica (8,823 g/kg), sem, no entanto, diferir estatisticamente da extração em HCl 1

mol/L (8,755 g/kg), que obteve 99,23% da solubilização obtida pelo método nitro-perclórico; atestando o bom desempenho destes dois métodos para solubilização de Ca (FIGURA 8).

FIGURA 10 - PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO PARA CÁLCIO EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA.



NOTA: digestão nitroperclórica (Ni); digestão via seca em cadinhos de porcelana (Po); digestão via seca em cadinhos de platina (PI); extração em HCl 1mol/L (1M); extração em HCl 1 mol/L+d (1M+d)

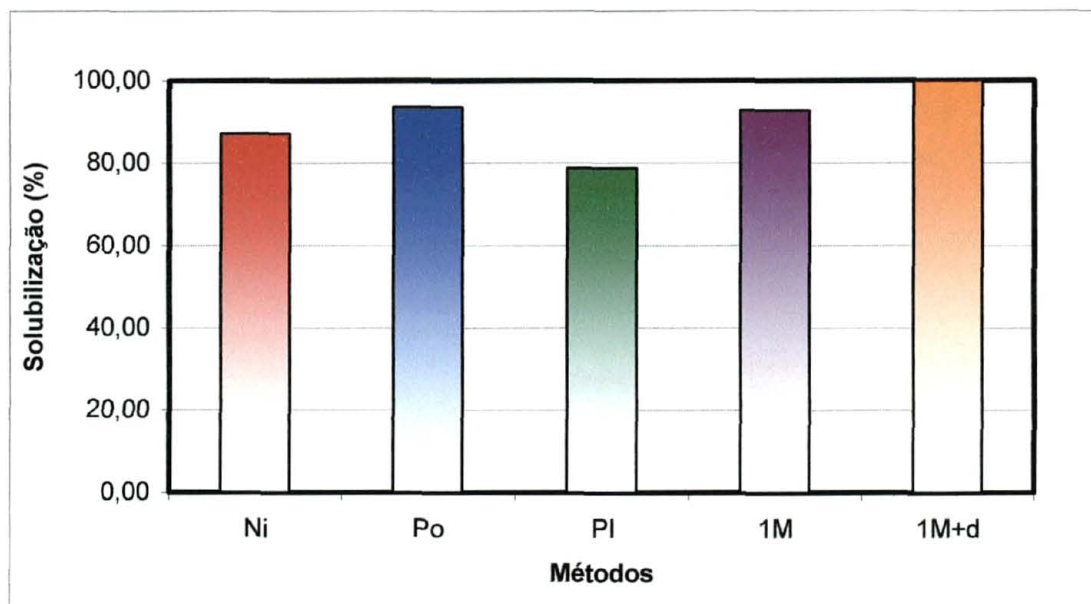
As digestões em porcelana e platina tiveram rendimento baixo, 64,45% e 62,14% respectivamente, em relação a maior solubilização alcançada (FIGURA 8), sugerindo a ligação de Ca com Si. . As ligações de Ca à SO_4^{2-} e PO_4^{3-} acredita-se serem desprezíveis, visto que SrCl_2 foi adicionado igualmente a todas as amostras. Segundo TEDESCO et al. (1995), compostos envolvendo Si tem sua decomposição dificultada, principalmente em digestões via seca. Tais moléculas são mais difíceis de serem dissociadas pela chama de ar-acetileno.

5.4.3 Magnésio

O método da digestão em cadinho de platina apresentou solubilização de 78,80%, não resultando em desempenho satisfatório (FIGURA 9). Há possibilidade de super-estimação nos resultados da extração em HCl 1 mol/L+d, já que os métodos

extração em HCl 1 mol/L, digestão em cadinho de porcelana e digestão nitro-perclórica apresentam solubilizações semelhantes.

FIGURA 11 - PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO PARA MAGNÉSIO EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA.



NOTA: digestão nitroperclórica (Ni); digestão via seca em cadinhos de porcelana (Po); digestão via seca em cadinhos de platina (Pl); extração em HCl 1mol/L (1M); extração em HCl 1 mol/L+d (1M+d)

5.4.4 Manganês

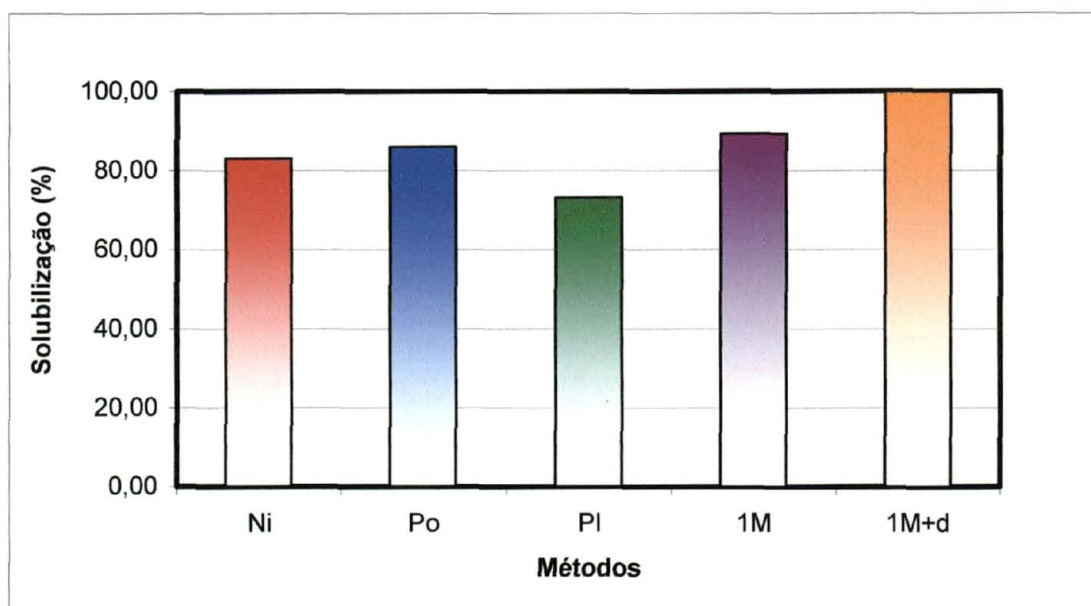
Os métodos extração em HCl 1 mol/L, digestão em cadinho de porcelana e digestão nitro-perclórica, obtiveram 89,29%, 86,02% e 83,04% respectivamente, do referencial (100%) alcançado pela extração em HCl 1 mol/L+d (FIGURA 10).

Para Mn, pode-se sugerir que houve uma super-estimação dos valores encontrados pela extração em HCl 1 mol/L+d, visto que os métodos extração em HCl 1 mol/L, digestão em cadinho de porcelana e digestão nitro-perclórica apresentam valores de solubilização aproximados.

5.4.5 Ferro

A digestão em cadinho de porcelana mostrou uma solubilização que corresponde a 82,21% do total determinado na digestão nitro-perclórica.

FIGURA 12 - PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO PARA MANGANÊS EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA.



NOTA: digestão nitroperclórica (Ni); digestão via seca em cadinhos de porcelana (Po); digestão via seca em cadinhos de platina (Pl); extração em HCl 1 mol/L (1M); extração em HCl 1 mol/L+d (1M+d)

Os métodos: digestão em cadinho de platina e extração em HCL 1 mol/L+d apresentaram leituras baixas, com 74,12% e 72,42% respectivamente, do referencial 100% da digestão nitro-perclórica. O método de extração HCl 1 mol/L teve a menor percentagem de solubilização (62,21%); (FIGURA 11).

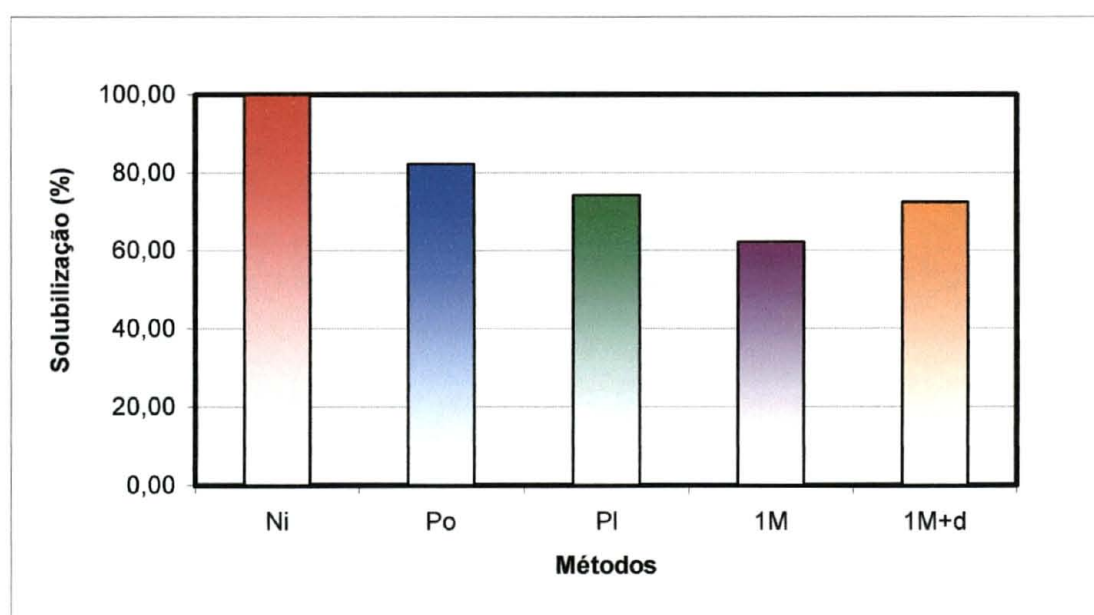
O método de extração não foi efetivo em solubilizar Fe. No entanto, na concentração diluída do ácido (0,33 mol/L) as leituras foram significativamente superiores (Tukey 5%). As solubilizações baixas para Fe para os métodos que se baseiam em extração com HCl concordam com resultados já reportados anteriormente (MIYASAWA; PAVAN; BLOCK, 1984 e HUNT, 1982). MIYASAWA, PAVAN e BLOCK (1984), utilizando HCl 1 mol/L, também não conseguiram boas extrações para Fe em todas as matrizes testadas; observando tanto correlações baixas ($r = 0,190$), como também altas ($r = 0,945$), dependendo do tipo de material analisado.

Com relação aos métodos de digestão via seca, freqüentemente são observados problemas com acréscimos de Fe através de contaminação pelo forno-mufla; no entanto, os níveis encontrados foram muito baixos. Segundo MUNTER,

HALVERSON e ANDERSON (1984), o procedimento de solubilização das cinzas é especialmente importante para Fe.

A possibilidade de uma super estimação nos valores obtidos pela digestão nitro-perclórica deve ser levada em conta, visto que as leituras realizadas com os outros métodos de solubilização apresentam valores mais aproximados. Falhas no processo de leitura ou mesmo contaminação pelos tubos de digestão são fatores que podem ter contribuído para uma possível super-estimção.

FIGURA 13 - PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO PARA FERRO EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA.



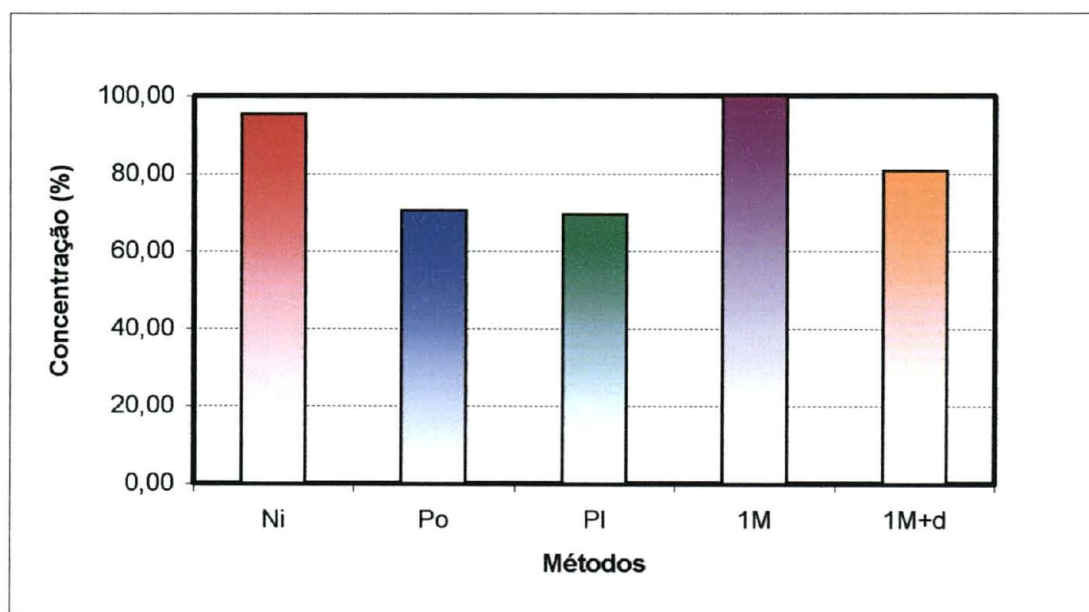
NOTA: digestão nitroperclórica (Ni); digestão via seca em cadinhos de porcelana (Po); digestão via seca em cadinhos de platina (Pl); extração em HCl 1mol/L (1M); extração em HCl 1 mol/L+d (1M+d)

5.4.6 Cobre

A digestão nitro-perclórica obteve um percentual de 95,35% do total obtido pela extração em HCl 1 mol/L. Também foi alta a leitura em HCl 1 mol/L+d, atingindo 80,76% da extração máxima referenciada. Porém, este valor ficou aquém do esperado, sugerindo a influência de alguma variante no processo de leitura, visto que as duas concentrações de solução postas à leitura provêm da mesma extração (FIGURA 12). OHLWEILER (1974) diz que Cu não é significativamente atacado por HCl devido à posição que ocupa na série eletroquímica.

Os métodos de digestão em cadinhos de porcelana e platina mostraram baixas solubilizações: 70,50% e 69,54% respectivamente (FIGURA 12). O baixo desempenho observado para Cu dificilmente pode ser atribuído a volatilizações, visto que perdas desse gênero somente foram observadas em temperaturas acima de 500°C e em quantidades ínfimas (MUNTER; HALVERSON; ANDERSON, 1984). O Cu apresenta problemas de liberação quando a temperatura não atinge 500°C (ISAAC; JONES JR, 1972) e também, segundo TEDESCO et al. (1995), freqüentemente em digestões via seca, elementos metálicos são adsorvidos por sílica.

FIGURA 14 - PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO PARA COBRE EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA.



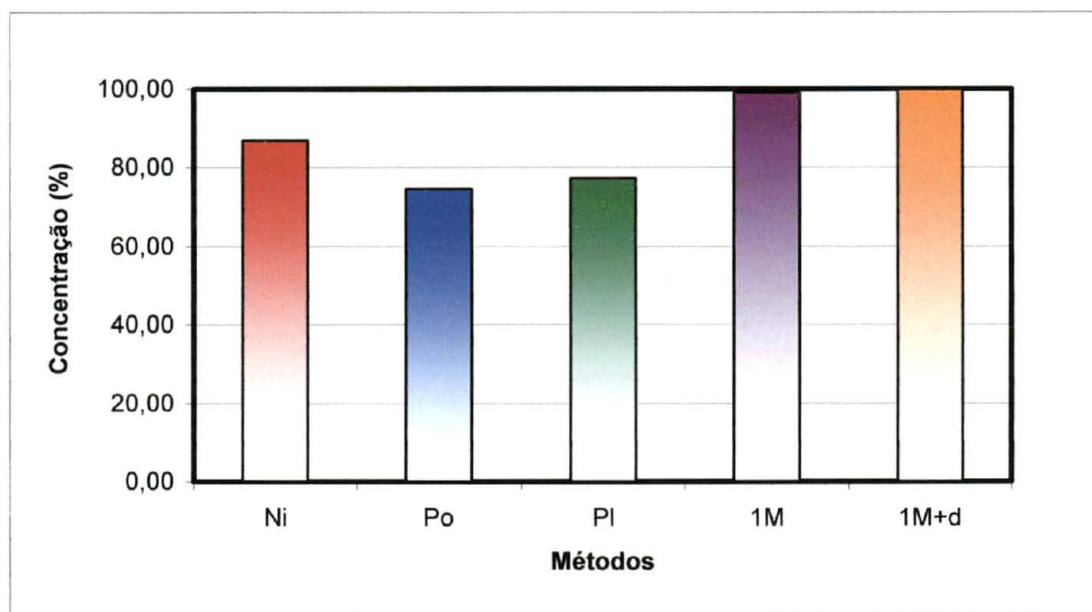
NOTA: digestão nitroperclórica (Ni); digestão via seca em cadinhos de porcelana (Po); digestão via seca em cadinhos de platina (Pl); extração em HCl 1mol/L (1M); extração em HCl 1 mol/L+d (1M+d)

5.4.7 Zinco

A determinação nitro-perclórica foi satisfatória, perfazendo 86,90% da extração referenciada por HCl 1 mol/L. Os métodos de digestão em cadinho de porcelana e platina não obtiveram um bom desempenho, atingindo apenas 77,26% e 74,52% respectivamente da solubilização alcançada em extração com HCl 1 mol/L (FIGURA 13).

O elemento Fe pode estar interferindo as determinações das digestões nitroperclórica, via seca em cadinhos de porcelana e via seca em cadinhos de platina, devido a maior concentração em que se apresenta nestas soluções (FIGURA 11). O mesmo não acontece nas determinações dos métodos de extração com HCl, visto que a concentração de Fe nestas soluções é bem menor comparativamente. Por outro lado, podem estar ocorrendo ligações deste metal com sílica, principalmente nas digestões via seca (TEDESCO et al., 1995). Podem também ocorrer interferências de sais, como Mg e K, na determinação analítica (MUNTER; HALVERSON; ANDERSON, 1984).

FIGURA 15 - PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO PARA ZINCO EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA.



NOTA: digestão nitroperclórica (Ni); digestão via seca em cadinhos de porcelana (Po); digestão via seca em cadinhos de platina (Pl); extração em HCl 1 mol/L (1M); extração em HCl 1 mol/L+d (1M+d)

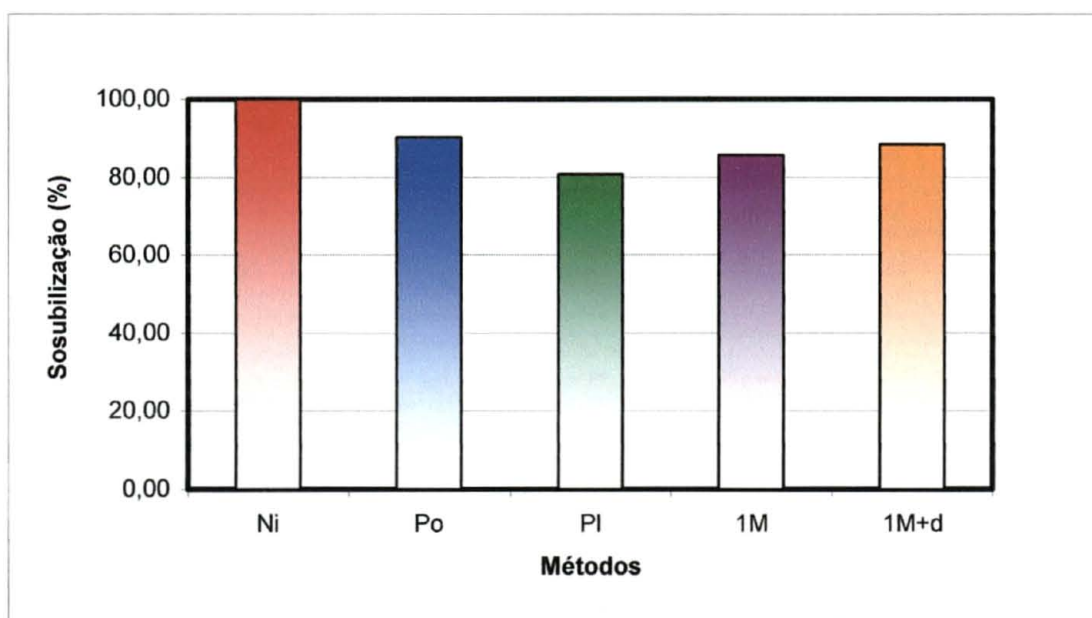
5.4.8 Alumínio

A solubilização obtida pelos outros métodos em relação à digestão nitroperclórica foi: digestão em porcelana (90,34%); extração em HCl 1 mol/L+d (88,45%); extração em HCl 1 mol/L (85,66%) e digestão em platina (80,71%). Foram considerados bons os desempenhos dos métodos “digestão em cadinho de porcelana” e “extração em HCl 1 mol/L+d”, e regulares para extração em HCl 1 mol/L e digestão em platina. Contudo, Al foi o elemento melhor solubilizado pelo conjunto dos

métodos, tendo como menor solubilização o percentual 80,71% da digestão em cadinhos de platina em relação à digestão nitro-perclórica (FIGURA 14). Os valores encontrados podem ter sido influenciados pela liberação de Al da parede do cadinho. Segundo JONES JR e CASE (1990), a porcelana, principalmente quando apresenta micro-fissuras, pode liberar Al.

As determinações feitas para Al requerem chamas que proporcionem maior temperatura para que a sensibilidade do equipamento seja maior. Comumente são utilizadas chamas de óxido nitroso-acetileno, aumentando significativamente o grau de dissociação de compostos quando expostos a esse tipo de chama.

FIGURA 16 - PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO PARA ALUMÍNIO EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA.



NOTA: digestão nitroperclórica (Ni); digestão via seca em cadinhos de porcelana (Po); digestão via seca em cadinhos de platina (Pl); extração em HCl 1mol/L (1M); extração em HCl 1 mol/L+d (1M+d)

Fe e HCl quando em concentrações superiores a 0,2%, diminuem a sensibilidade de Al. No entanto, não foram observadas interferências provocadas por Fe. Já, HCl, pode ter influenciado na determinação dos métodos de extração, visto que os valores encontrados foram menores que os obtidos na digestão nitro-perclórica e digestão via seca em cadinhos de porcelana.

5.5 VARIABILIDADE ENTRE MÉTODOS

Observando a média dos coeficientes de variação entre os métodos é possível destacar a menor variabilidade de Al, seguido por Mg, K, Mn, Zn, Cu, Fe e Ca (TABELA 9). Isto implica em condição de estabilidade de um dado elemento frente aos diferentes processos de solubilização. Os coeficientes de variação verificados por BAKER e GREWELING (1967) também foram distintos: K (5,7%), Mg (4,1%), Ca (2,8%), Cu (6,0%), Mn (4,0%) e Zn (8,0%). A extração também foi incompleta para Fe, Al, P, B e Sr.

Também na tabela 9 podem ser observados os coeficientes de variação entre métodos de maneira individual para cada amostra testada, sendo assim:

- Os coeficientes de variação entre os métodos para K foram considerados baixos, dentro do intervalo 4,69% (amostra 11) e 20,69% (amostra 44), resultando em uma variação média de 10,98% .
- Os limites inferior e superior nos coeficientes de variação entre métodos para Ca foram 13,34% (amostra n°34) e 29,95% (amostra n°56). O coeficiente de variação médio foi alto: 23,05%.
- Para Mg, os valores dos coeficientes encontrados ficaram entre 4,34% (amostra n°13) a 16,24% (amostra n°44). O coeficiente de variação médio (10,32%), sendo o segundo melhor coeficiente alcançado.
- Os coeficientes de variação entre os métodos para Mn mostram valores entre 8,25% (amostra n°34) e 26,42% (amostra n°44); gerando um coeficiente médio de 13,80%.
- O desvio padrão médio para Fe entre amostras foi relativamente alto (53,48 mg/kg \pm 11,77) resultando em um coeficiente de variação médio de 22,11%, com índices variando entre 12,94% (amostra n°13) e 37,56% (amostra n°54).
- O coeficiente de variação médio para Cu entre os métodos foi 19,79%, chegando ao máximo de 28,14% (amostra 31) e mínimo de 9,09% (amostra 44).

- Para Zn, o coeficiente de variação médio entre os métodos foi 17,05%, chegando ao máximo de 33,63% (amostra nº 13) e mínimo de 5,22% (amostra nº 34).

TABELA 9 - COEFICIENTES DE VARIAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS EMPREGADOS, EM FUNÇÃO DO ELEMENTO QUÍMICO E DA AMOSTRA.

Amostras	Coeficientes de Variação (%)							
	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Cu	Zn	Al
11	4,69	15,50	12,34	19,48	20,72	9,62	10,72	7,34
12	12,34	19,35	10,93	14,37	20,49	15,64	24,36	9,33
13	12,11	23,29	4,34	11,11	12,94	12,95	33,63	3,30
14	15,09	25,58	12,27	17,20	20,64	20,49	24,24	9,84
15	19,44	17,48	7,73	13,00	25,63	15,31	27,66	8,80
16	14,38	26,49	10,20	18,51	18,97	16,13	16,99	10,39
21	11,69	23,39	13,37	12,21	26,12	19,62	12,77	10,80
22	11,21	25,61	15,24	23,59	22,67	14,99	18,64	11,66
23	7,41	27,17	13,36	12,43	17,66	21,12	12,87	12,41
24	9,30	22,39	9,00	16,55	19,66	21,21	22,93	7,03
25	9,54	19,51	9,12	15,93	25,49	15,64	9,88	4,56
26	17,95	20,96	12,54	9,25	19,46	21,15	10,68	5,39
31	7,27	25,16	14,85	13,98	15,68	28,14	19,34	10,11
32	7,01	21,48	11,93	10,04	16,55	28,00	13,82	9,10
33	16,00	27,54	13,65	12,47	28,60	18,54	31,05	12,67
34	8,20	13,34	6,18	8,25	21,65	12,90	5,22	7,05
35	9,89	23,50	6,79	12,06	25,55	12,41	10,17	9,42
36	11,66	22,21	11,15	13,02	26,42	22,11	16,77	11,35
41	7,74	24,41	6,49	10,58	29,84	17,86	6,25	7,19
42	10,92	20,76	10,15	9,84	23,99	24,35	9,61	8,41
43	8,06	24,73	14,23	14,54	25,84	22,01	16,15	15,74
44	20,69	24,12	16,24	26,42	19,13	9,09	26,33	15,37
45	5,60	25,58	4,65	12,33	18,97	20,79	10,85	14,30
46	11,66	22,54	4,68	12,07	24,26	23,85	16,51	11,84
51	6,07	18,43	8,39	7,26	22,70	26,12	10,15	9,18
52	9,77	24,51	9,72	9,81	15,43	19,23	17,82	10,19
53	10,92	24,30	9,41	14,03	20,18	29,24	20,74	8,42
54	9,70	25,48	14,60	12,83	37,56	20,72	17,03	8,36
55	11,08	26,84	9,05	12,80	21,02	15,90	17,92	11,45
56	11,91	29,95	6,91	18,17	19,34	20,48	20,53	12,65
Média	10,98	23,05	10,32	13,80	22,11	19,19	17,05	9,79

- O coeficiente de variação médio entre os métodos para Al foi o melhor obtido dentre todos os elementos (9,79%), com extremos entre 3,30%(amostra nº 13) e 15,74% (amostra nº 43).

No apêndice 5 pode ser observado que Ca foi o elemento de menor variabilidade entre amostras (CV 10,05%), sugerindo a baixa mobilidade deste elemento também em plantas de *Ilex paraguariensis*. Cu também apresentou baixa variabilidade entre amostras (CV 12,56%), correspondendo a valores entre 6,00 e 12,00 mg/kg, independente do método de solubilização utilizado. Isto concorda com MUNTER, HALVERSON e ANDERSON (1984), que constataram como sendo Cu o elemento de menor variação entre oito diferentes tipos de plantas (1,5 mg/kg em grãos e 9 mg/kg em musgos). Pode-se sugerir que essa pequena variabilidade, entre outros, é também conferida pela característica de baixa mobilidade do Cu dentro da planta, apresentando níveis de concentração próximos entre amostras mesmo sendo estas de diferentes partes da planta (REISSMANN et al., 1983).

5.6 RELAÇÕES ENTRE MÉTODOS

A partir da avaliação das relações entre os métodos é possível verificar a variabilidade de um determinado método em relação à outro, as distorções que caracterizam tal relação, bem como o grau de aplicabilidade dos processos envolvidos.

A regressão possibilita a obtenção de uma variável em função de outra (com relação definida) através de equações de função linear ($y = ax + b$) (EZEKIEL; FOX, 1970), de acordo com o grau de confiabilidade da reta representado pelo coeficiente de correlação. De acordo com BARBOSA (1969), correlações e regressões possuem identificação matemática, porém os aspectos estatísticos fornecidos são diferentes. As equações de regressão têm sua precisão e confiabilidade aumentadas proporcionalmente ao aumento dos coeficientes de determinação e correlação. Os coeficientes de determinação e as equações de regressão referentes às variáveis em questão são apresentados a seguir nos gráficos, respectivos a cada relação testada.

As correlações foram obtidas a fim de verificar a partir de uma dada amostra, se a variabilidade de um método é proporcional à variação de outro. Como os coeficientes de correlação e determinação são os mesmos para as duas retas, este trabalho apresenta uma única reta para cada par de variáveis correlacionadas. A escolha pela variável independente não observou nenhum critério pré-selecionado, é perfeitamente possível realizar inversões ordenada - abscissa (x; y); a dependência é exclusiva à variável que se deseja obter.

No entanto, o que se pretende com as correlações e seus respectivos coeficientes, é simplesmente avaliar se as variações de uma determinada amostra, pertinentes a um método, acontecem da mesma forma nas concentrações obtidas pelos outros métodos propostos, sendo elas acréscimos ou decréscimos nas concentrações. A condição de dependência entre as variáveis (x; y) não deve ser extrapolada para análises de rotina em laboratórios. Todos os valores de coeficientes de correlação dos elementos que serão citados na análise das relações entre os métodos poderão ser visualizados: **quadro 11** - Potássio, cálcio, magnésio e alumínio; e **quadro 12** - Ferro, manganês, cobre e zinco.

QUADRO 11 - MATRIZES DE CORRELAÇÕES PARA POTÁSSIO, CÁLCIO, MAGNÉSIO E ALUMÍNIO

Potássio						Magnésio					
	Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr Conc	Extr Dil.		Dig. Nitr	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr Conc.	Extr Dil.
Dig. Nitr.	1					Dig. Nitr.	1				
Inc. Porc.	0,901	1				Inc. Porc.	0,738	1			
Inc. Plat.	0,786	0,855	1			Inc. Plat.	0,836	0,722	1		
Extr Conc.	0,843	0,879	0,828	1		Extr Conc.	0,885	0,642	0,803	1	
Extr Dil.	0,887	0,937	0,855	0,980	1	Extr Dil.	0,909	0,736	0,859	0,896	1
Cálcio						Alumínio					
	Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr Conc	Extr Dil.		Dig. Nitr	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr Conc.	Extr Dil.
Dig. Nitr.	1					Dig. Nitr.	1				
Inc. Porc.	0,546	1				Inc. Porc.	0,772	1			
Inc. Plat.	0,571	0,560	1			Inc. Plat.	0,742	0,782	1		
Extr Conc.	0,678	0,465	0,514	1		Extr Conc.	0,838	0,831	0,878	1	
Extr Dil.	0,615	0,359	0,475	0,546	1	Extr Dil.	0,827	0,884	0,848	0,940	1

QUADRO 12 - MATRIZES DE CORRELAÇÕES PARA FERRO, MANGANÊS, COBRE E ZINCO.

Ferro						Cobre					
	Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr Conc.	Extr Dil.		Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr Conc.	Extr Dil.
Dig. Nitr.	1					Dig. Nitr.	1				
Inc. Porc.	0,154	1				Inc. Porc.	-0,006	1			
Inc. Plat.	0,195	0,459	1			Inc. Plat.	0,195	0,245	1		
Extr Conc.	0,375	0,084	0,184	1		Extr Conc.	0,681	0,161	0,029	1	
Extr Dil.	0,443	-0,022	0,103	0,290	1	Extr Dil.	0,511	0,166	0,137	0,607	1

Manganês						Zinco					
	Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr Conc.	Extr Dil.		Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr Conc.	Extr Dil.
Dig. Nitr.	1					Dig. Nitr.	1				
Inc. Porc.	0,910	1				Inc. Porc.	0,914	1			
Inc. Plat.	0,890	0,961	1			Inc. Plat.	0,878	0,913	1		
Extr Conc.	0,884	0,968	0,845	1		Extr Conc.	0,938	0,916	0,919	1	
Extr Dil.	0,924	0,975	0,961	0,968	1	Extr Dil.	0,937	0,940	0,917	0,983	1

De acordo com EZEKIEL e FOX (1970), o coeficiente de correlação e o coeficiente de determinação mostram a porcentagem de variância do método condicionado à variável dependente, atribuída aos valores observados pelo método pré-condicionado à variável independente.

Os diagramas de dispersão mostram projeções bi-dimensionais dos pontos obtidos pela interpolação das variáveis dependentes e independentes. Para os coeficientes de correlação baixos foram analisados os diagramas de dispersão, a fim de observar tendências parciais que levassem a aplicação de equações funcionais curvilíneas logarítmicas e/ou exponenciais. No entanto, nenhuma tendência parcial foi observada.

Regressão e correlação envolvendo o uso de diagramas de dispersão, coeficientes de correlação, coeficientes de determinação e equações lineares de regressão, são alguns dos instrumentos utilizados para verificar estas relações.

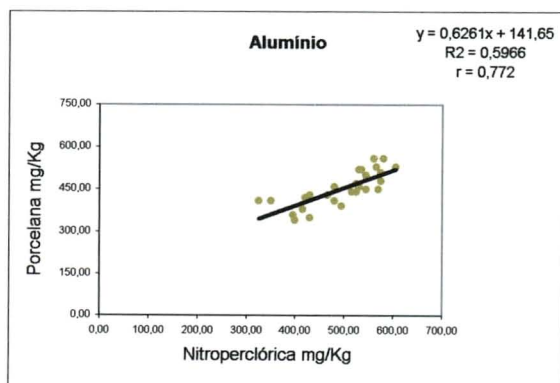
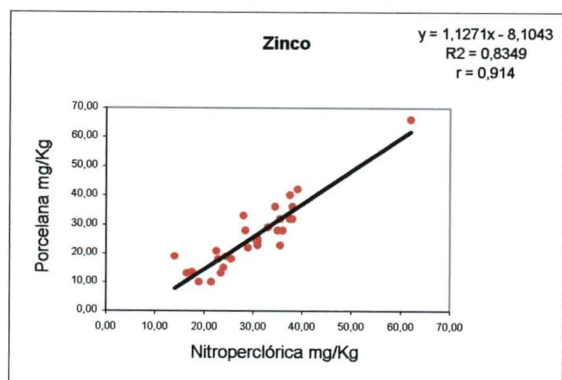
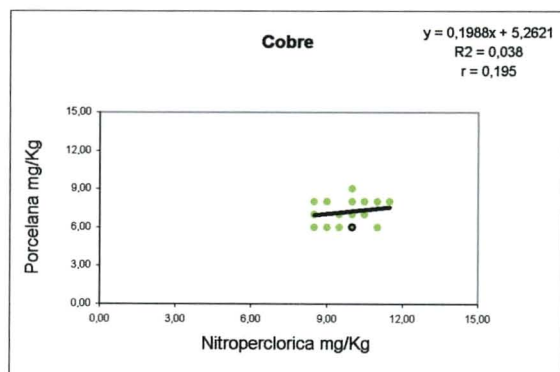
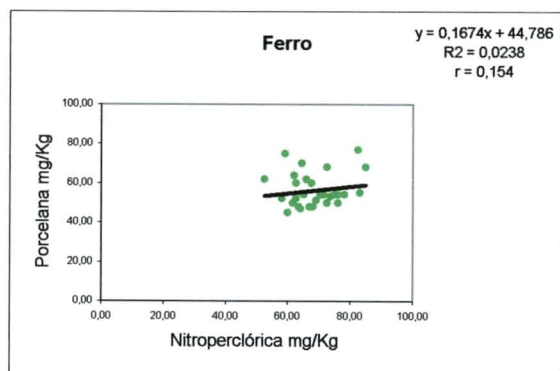
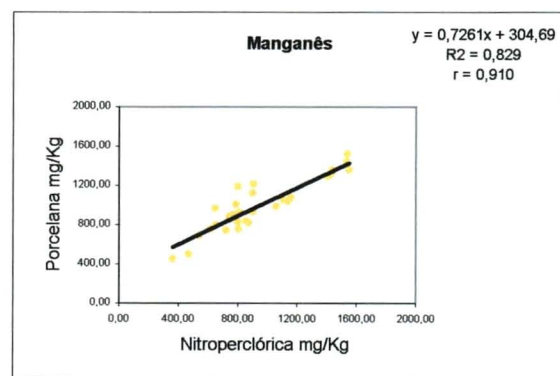
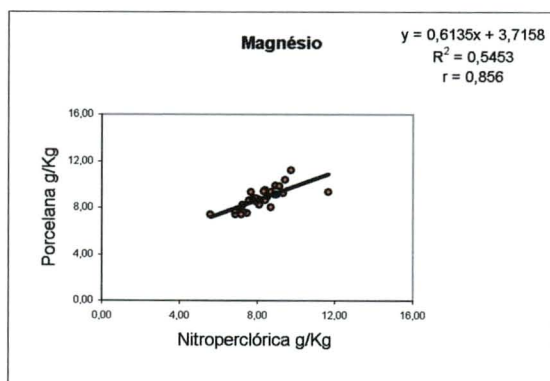
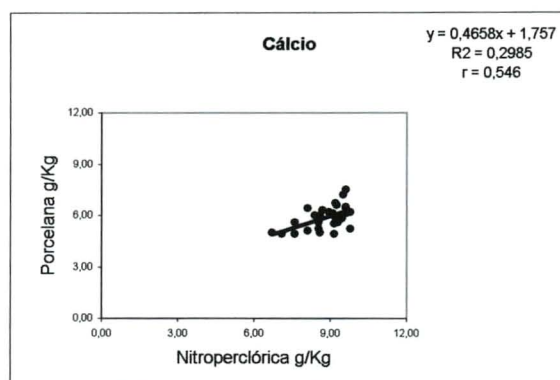
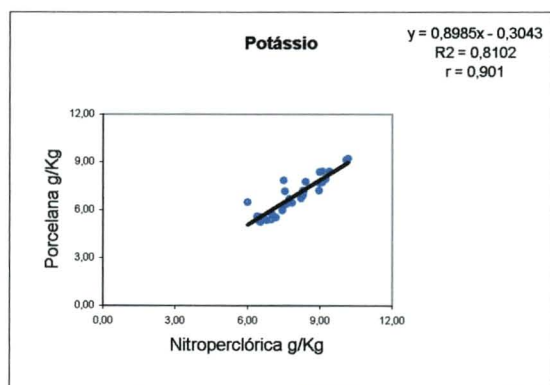
5.6.1 Digestão Nitro-perclórica x Digestão em Cadinhos de Porcelana

A digestão via seca em cadinhos de porcelana aproximou-se da digestão nitro-perclórica nos teores relativos à Mn e Al; para os demais nutrientes, os teores foram significativamente diferentes.

As correlações entre os dois métodos foram bastante irregulares entre os elementos. Os melhores coeficientes foram obtidos para Zn ($r = 0,91$), Mn ($r = 0,91$), K ($r = 0,90$), Mg ($r = 0,86$) e Al ($r = 0,84$).

O melhor coeficiente de determinação foi obtido por Zn ($R^2 = 0,84$). Segundo EZEKIEL e FOX (1970), isto significa que 84% da variância verificada na digestão nitro-perclórica é devido a valores obtidos na digestão em cadinho de porcelana e vice-versa. Essa atribuição estatística dada pelo coeficiente de determinação não condiz com a realidade do laboratório, visto que os métodos de solubilização são realizados isoladamente, não havendo influência entre ambos. Portanto, o coeficiente de determinação não deve ser analisado sob este aspecto.

Gráficos de Dispersão "Digestão Nitroperclórica x Digestão em Cadinho de Porcelana"



5.6.2 Digestão Nitro-perclórica x Digestão em Cadinhos de Platina

As mais altas correlações foram encontradas para Mn ($r = 0,89$), Zn ($r = 0,88$), e Mg ($r = 0,84$). Esses coeficientes de correlação não significam a semelhança no potencial de solubilização exercido por cada método, já que os percentuais de concentração determinados por um método em relação a outro são bastante diferentes.

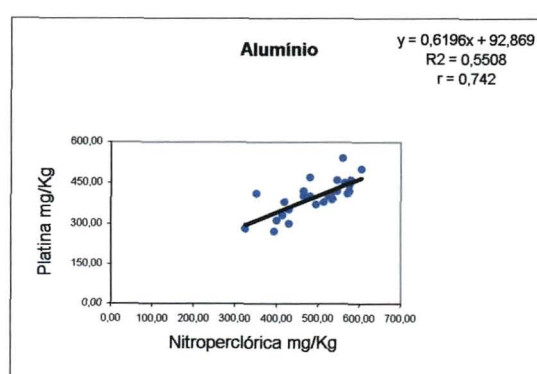
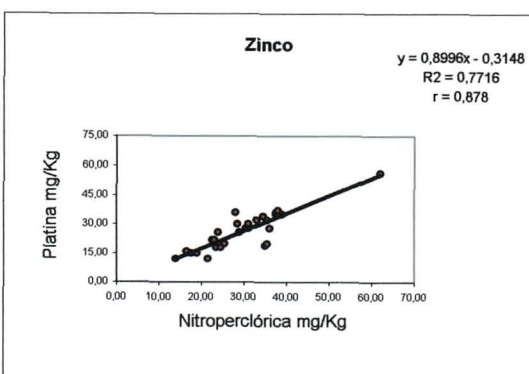
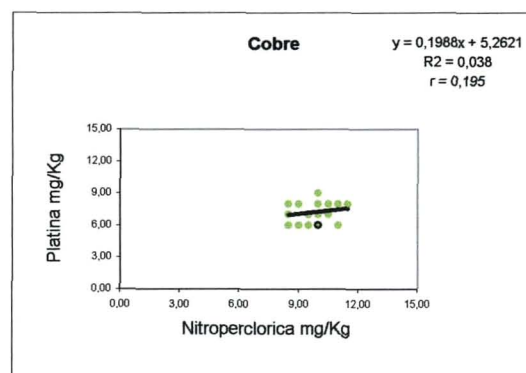
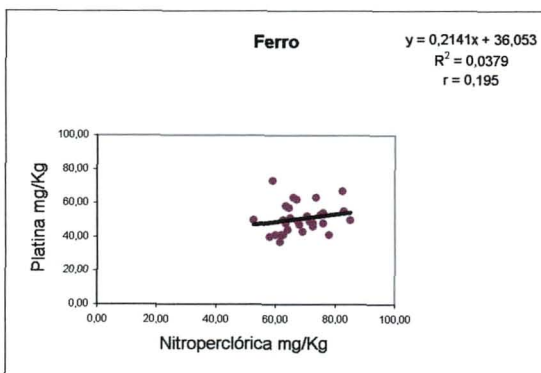
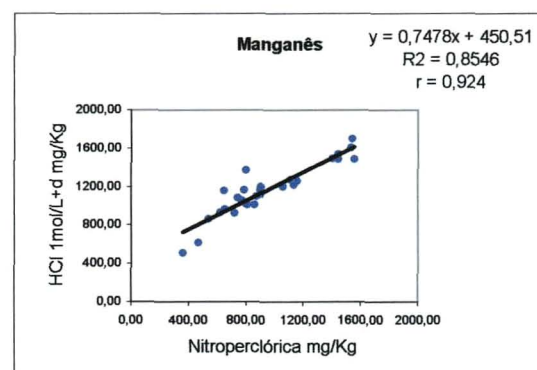
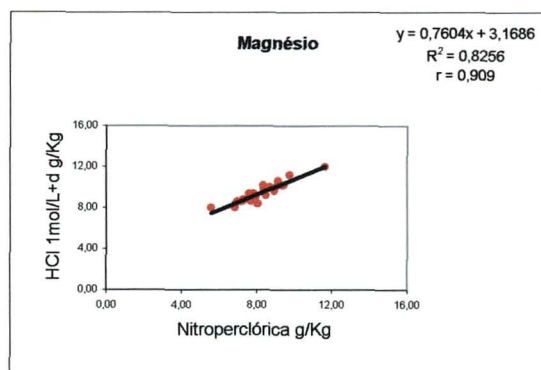
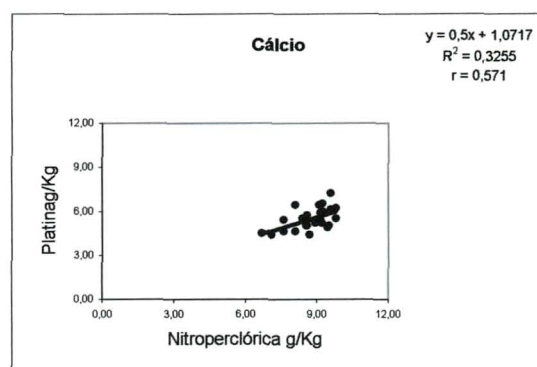
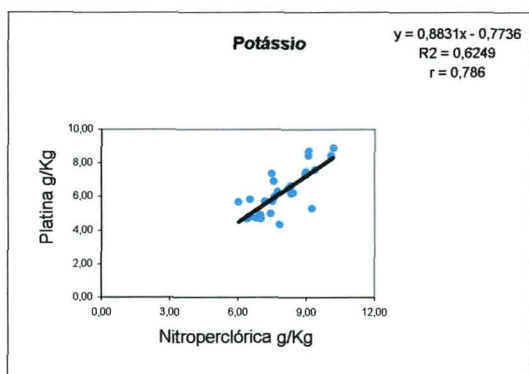
Com relação à quantidade extraída por cada método, a digestão nitro-perclórica foi muito superior em termos numéricos à digestão em cadinhos de platina. Ao contrário do que aconteceu neste trabalho, ANDERSON e HENDERSON (1988), testando diferentes métodos de digestão, observaram que o método que empregou o uso de combustão via seca foi superior ao método de digestão úmida nitro-perclórica para os elementos P, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Zn e Cu; exceto para Al. Embora as diferenças só tenham sido estatisticamente significativas para Fe e Mn, observou-se uma ligeira superioridade para o método de combustão à seco.

No trabalho realizado por sete laboratórios citado por ALVAREZ (1980), comparando digestões secas e úmidas à materiais de referência padrão (SRM), exceção a Fe, não houveram diferenças significativas para os outros elementos testados (K, Ca, Mg, Mn, Zn e Cu), quer entre valores das digestões e valores certificados (SRM); quer entre digestões úmidas e secas. De acordo com ALVAREZ (1980), resultados de determinações semelhantes entre laboratórios não implicam em exatidão e confiabilidade aos valores encontrados; a integridade de um resultado só poderá ser verificada mediante à comparação com materiais padrão (SRM).

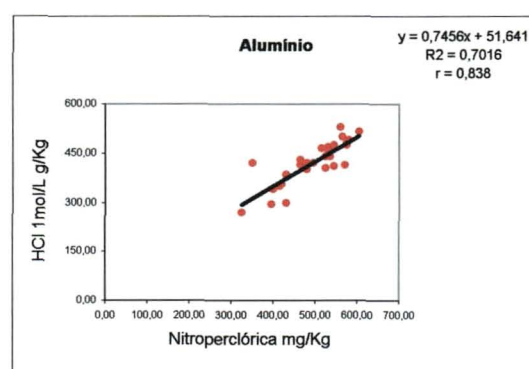
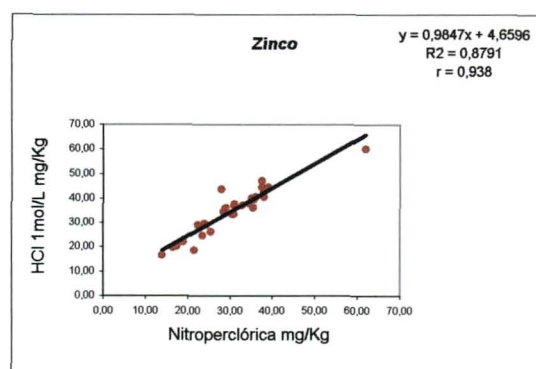
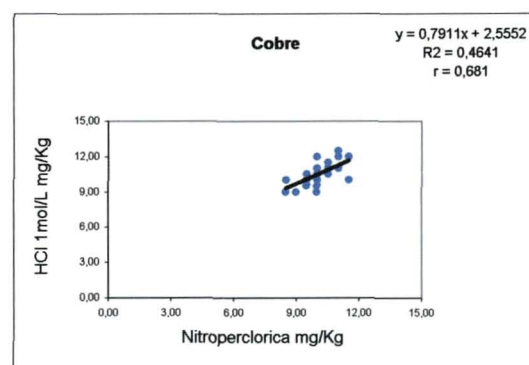
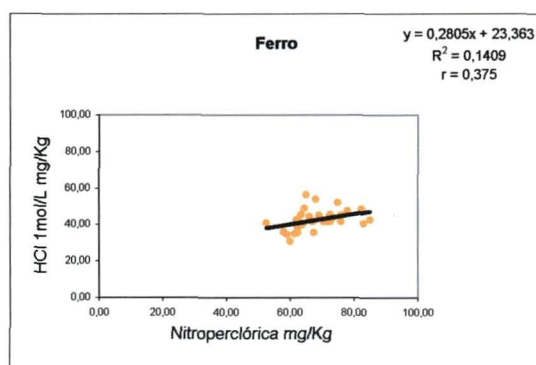
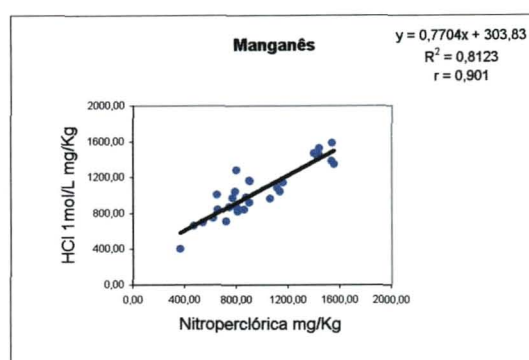
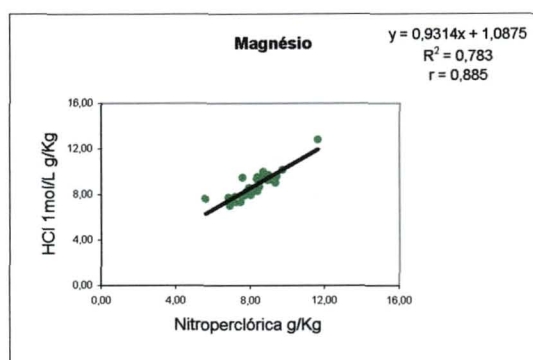
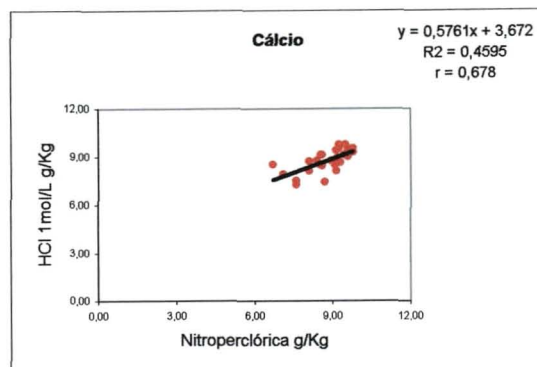
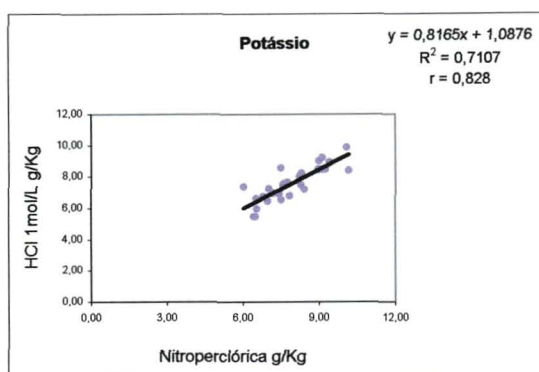
5.6.3 Digestão Nitro-perclórica x Extração em HCl 1 mol/L

Esta relação mostrou correlações significativas para todos os elementos, com exceção do Fe ($r = 0,38$). Dentre as correlações entre métodos para Ca, foi o mais alto coeficiente ($r = 0,68$). Os métodos digestão nitro-perclórica e extração em HCl 1 mol/L+d, quando relacionados com a extração em HCl 1 mol/L para Cu, ambas foram as únicas duas correlações que se mostraram significativas.

Gráficos de Dispersão "Digestão Nitroperclórica x Digestão em Cadinho de Platina"



Gráficos de Dispersão "Digestão Nitroperclórica x Extração em HCl 1 mol/L"



Apesar da estabilidade de Cu na planta (MARSCHNER, 1986 e MENGEL; KIRKBY, 1987) e verificada também dentro das amostras ($CV = 12,56\%$), foram poucas (2) as correlações significativas para Cu entre as metodologias. As linhas e equações de regressão linear para Cu são, portanto, pouco representativas, conferem pouca precisão às equações das retas apresentadas.

No entanto, foram obtidas correlações bastante expressivas nesta relação, principalmente para Zn ($r = 0,94$) e para Mn ($r = 0,90$), seguidos de perto por elementos como K, Mg e Al. Porém, somente K, Mn e Mg apresentaram quantidades aproximadas de solubilização. Os elementos Zn, Fe e Al foram solubilizados de forma significativamente diferente. As variações observadas entre os métodos correspondem à 14,34% para Al, 37,79% para Fe e 12,14% para Zn.

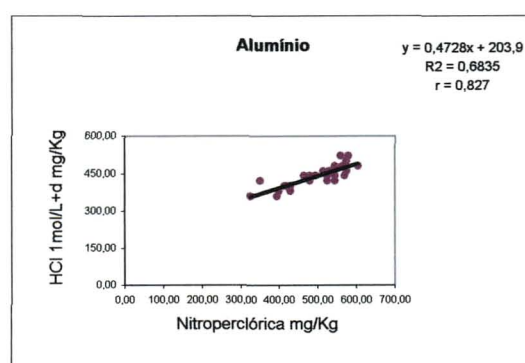
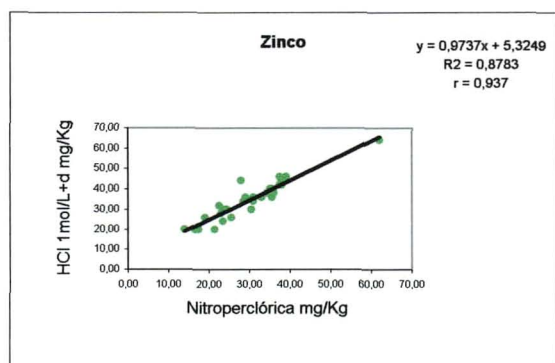
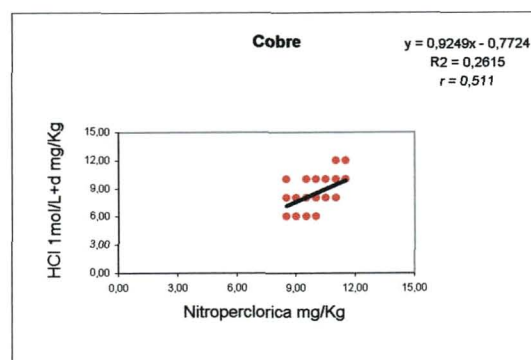
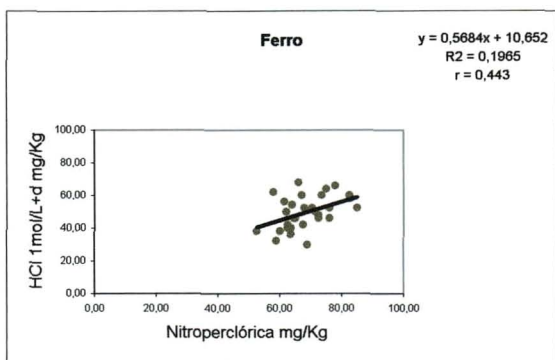
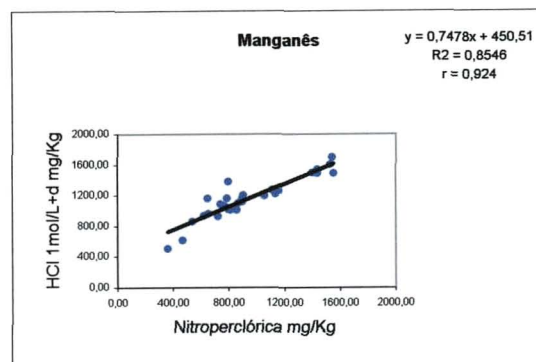
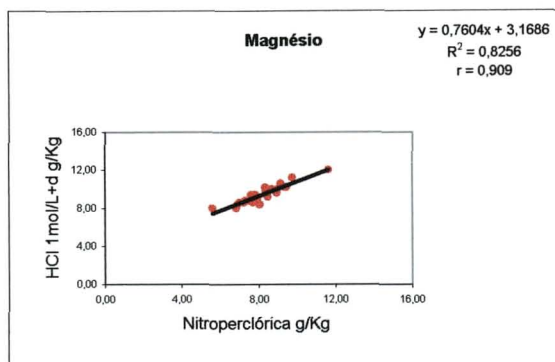
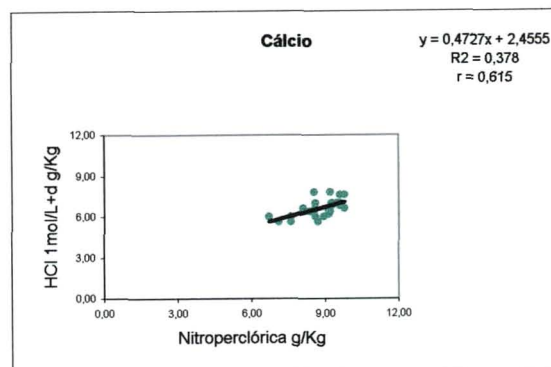
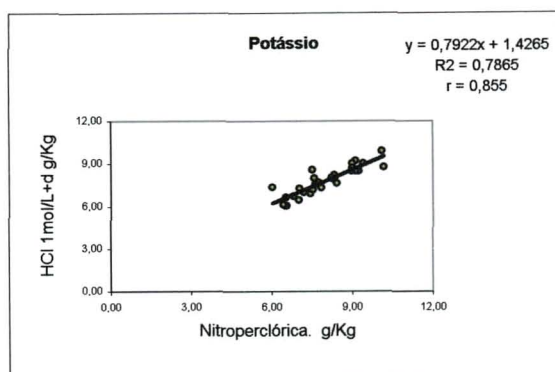
MIYASAWA, PAVAN e BLOCK (1984) referem-se aos menores valores de K observados na digestão nitro-perclórica em relação à extração em HCl 1 mol/L, como sendo devido à formação de complexos de ClO_4 com K, interferindo na determinação fotométrica.

No mesmo trabalho, MIYASAWA, PAVAN e BLOCK (1984) encontraram boas correlações entre digestão nitro-perclórica e extração em HCl 1 mol/L para os elementos Cu, Zn, Ca, Mn, K, Mg em boa parte das plantas testadas; porém, observou correlações baixas para Fe (a extração obteve 50% do total obtido com digestão). Porém, algumas correlações foram bastante diferenciadas entre espécies para alguns elementos, evidenciando a importância e particularidade pertinente a cada material analisado. Pode-se citar como exemplo, a correlação de Zn em milho, $r = 0,82$; enquanto que em soja foi $r = 0,96$; para Cu foi obtida correlação $r = 0,97$ em girassol, e por outro lado, em soja apenas $r = 0,67$; outro exemplo, para Fe, $r = 0,83$ em café, e somente $r = 0,19$ em milho.

5.6.4 Digestão Nitro-perclórica x Extração em HCl 1 mol/L+d

As mais altas correlações foram obtidas para Zn ($r = 0,94$), Mn ($r = 0,92$), Mg ($r = 0,91$) e K ($r = 0,89$); sendo a mais baixa correlação em Fe ($r = 0,44$).

Gráficos de Dispersão "Digestão Nitroperclórica x Extração em HCl 1 mol/L+d"



Entre as relações testadas para correlações em Ca, a relação “digestão nitro-perclórica x extração em HCl 1 mol/L+d” é o segundo melhor coeficiente ($r = 0,62$), dentre dois significativos.

A digestão nitro-perclórica e a extração em HCl 1 mol/L+d foram os métodos que alcançaram as maiores determinações para a maioria dos elementos. Apesar das melhores correlações serem alcançadas para Zn e Mg, o elemento em que as quantidades solubilizadas mais se aproximam entre os dois métodos é K. As demais solubilizações ficaram relativamente distanciadas.

Portanto, embora boas equações de regressão tenham sido obtidas para Zn e Mg, a quantidade solubilizada pelos dois métodos não foi próxima. HUNT (1982), comparando extração em HCl com digestão úmida sulfúrica (+ peróxido de hidrogênio + selênio), encontrou excelentes retas de regressão, e correlações muito significativas para K, Ca e Mg ($r = 0,99$). Vale ressaltar que os maiores coeficientes de variação foram encontrados na digestão úmida.

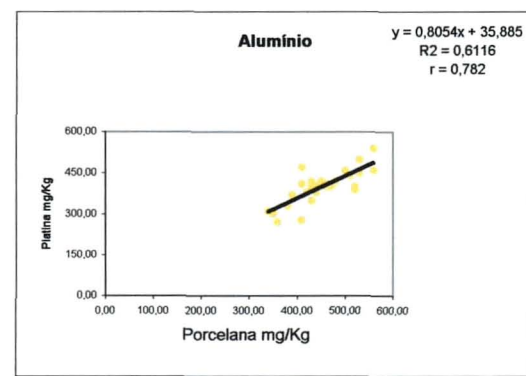
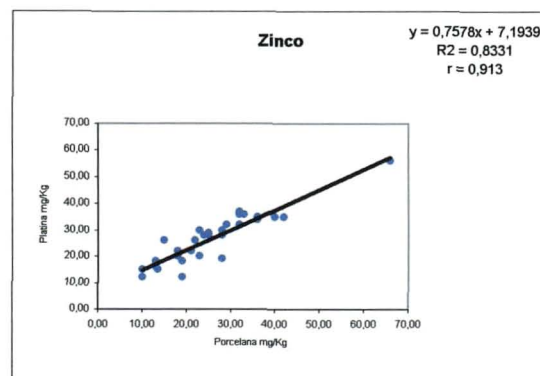
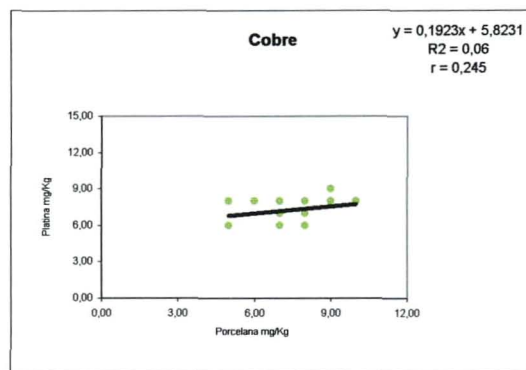
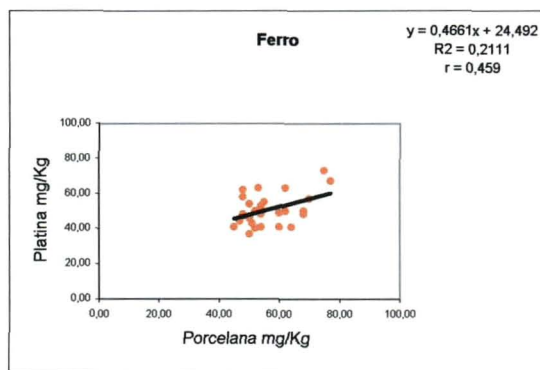
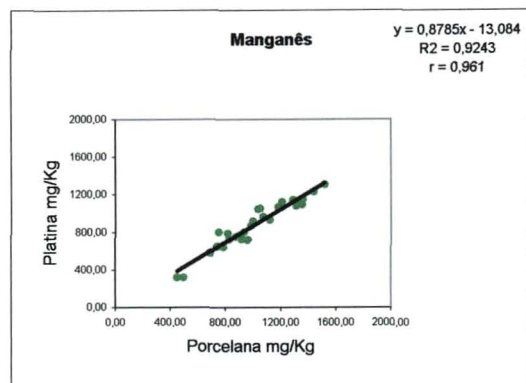
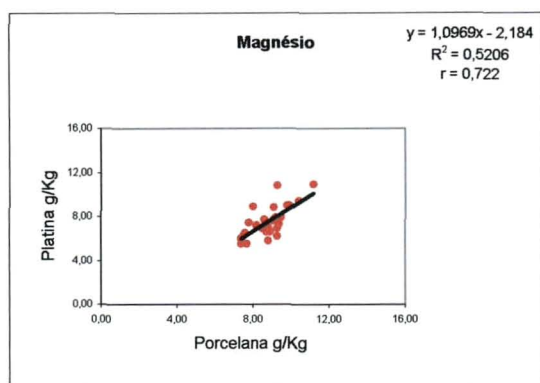
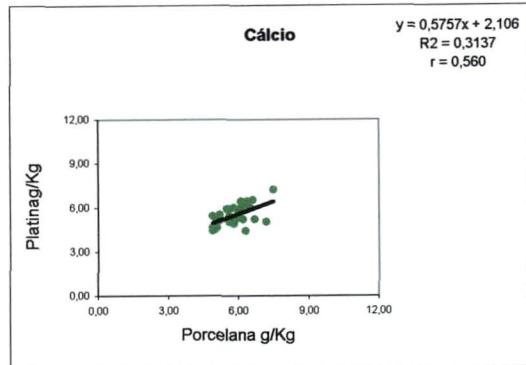
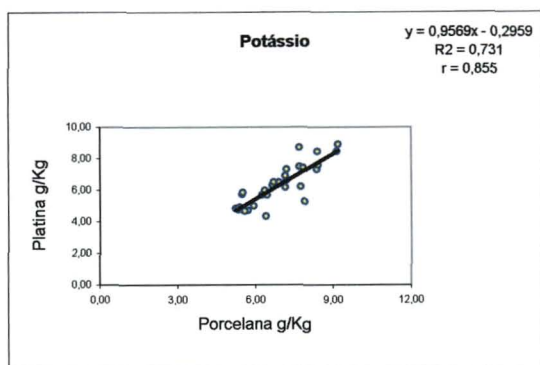
5.6.5 Digestão em Cadinhos de Porcelana x Digestão em Cadinhos de Platina

Esperava-se que os resultados nas digestões secas em cadinhos de porcelana e platina fossem semelhantes, já que os únicos fatores de variação teoricamente entre os métodos eram o vaso de incineração e o peso da alíquota. Porém, apenas os elementos que apresentaram solubilizações inferiores à digestão úmida e extração (Ca, Cu e Zn) foram estatisticamente iguais, apresentando variações entre os métodos de 2,31% para Ca, 0,96% para Cu e 2,74% para Zn. Os elementos K, Mg, Mn, Fe e Al foram significativamente superiores no método de digestão em cadinhos de porcelana.

MUNTER, HALVERSON e ANDERSON (1984), testando diferentes vasos de incineração (quartzo, porcelana e pirex), observaram quantidades equivalentes entre os três vasos para K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn e Zn, na ordem de 0,5% a 5% de diferenças nas solubilizações.

A correlação entre “digestão em cadinhos de porcelana x digestão em cadinhos de platina” confirmou bons coeficientes para Mn ($r = 0,96$) e Zn ($r = 0,91$).

Gráficos de Dispersão "Digestão em Cadinho de Porcelana x Digestão em Cadinho de Platina"



No entanto, K, Mg e Al tiveram coeficientes significativos. Ca e Fe demonstraram tendências, com $r = 0,56$ e $r = 0,46$, respectivamente. O mais baixo coeficiente de correlação foi observado para Cu ($r = 0,25$).

5.6.6 Digestão em Cadinhos de Porcelana x Extração em HCl 1 mol/L

A relação “digestão em cadinhos de porcelana x extração em HCl 1 mol/L” alcançou boas correlações para os elementos Mn, Zn, Al e K, onde o coeficiente máximo foi observado para Mn ($r = 0,97$). Mg foi considerado regular ($r = 0,79$). O menor coeficiente de correlação foi verificado em Fe ($r = 0,08$), caracterizando a “não correlação” para este elemento e a não validade da equação de regressão. Ca e Cu também não alcançaram significância correlativa.

Verificando a porcentagem da quantidade determinada em absorção atômica pelos dois métodos, a proximidade nas solubilizações é observada somente para Mg, Mn e Al (variações na linha de 0,86% a 4,68%); as concentrações verificadas para os demais elementos (K, Ca, Fe, Cu e Zn) foram relativamente distantes entre os dois métodos.

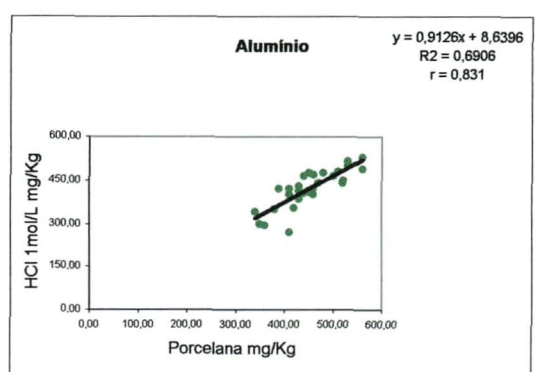
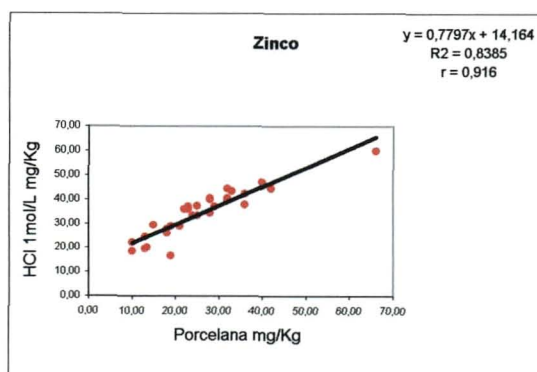
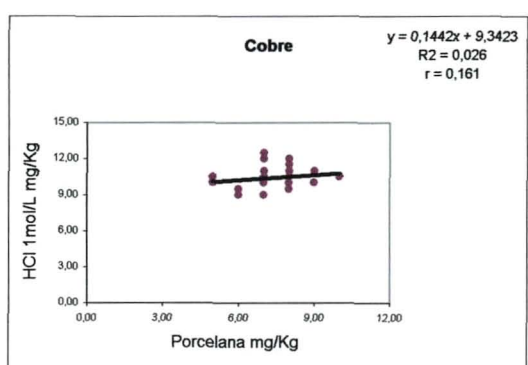
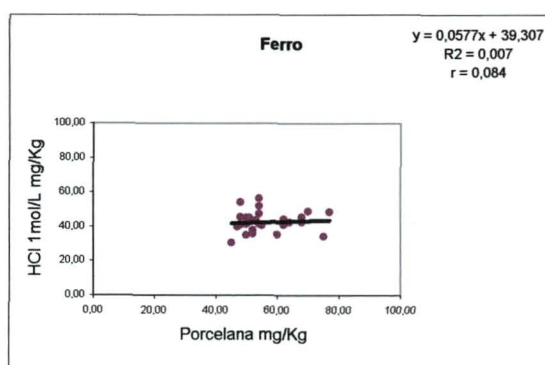
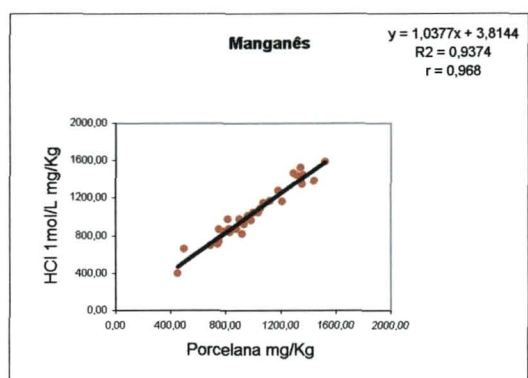
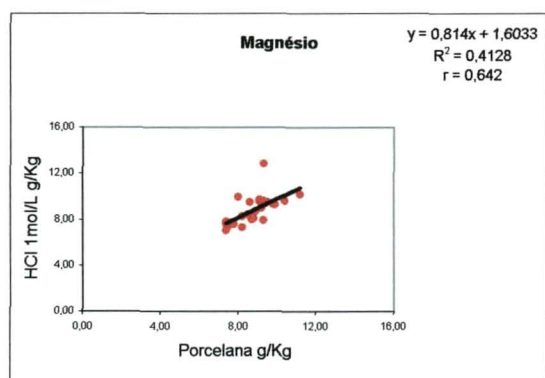
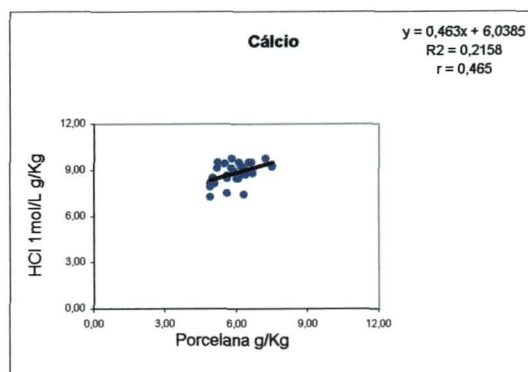
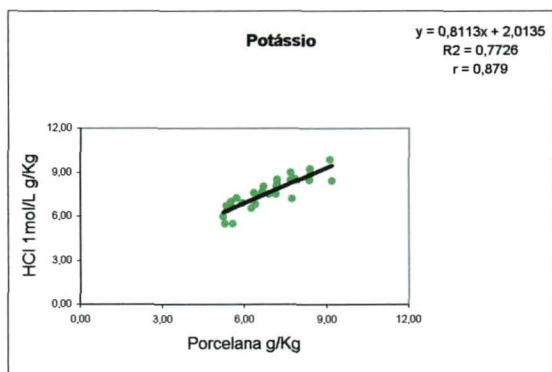
BAKER e GREWELING (1967), comparando a digestão via seca com extração em amônia-EDTA, atestaram equivalências entre os dois métodos referente a valores encontrados para K, Ca, Mg, Mn, Cu e Zn.

5.6.7 Digestão em Cadinhos de Porcelana x Extração em HCl 1 mol/L+d

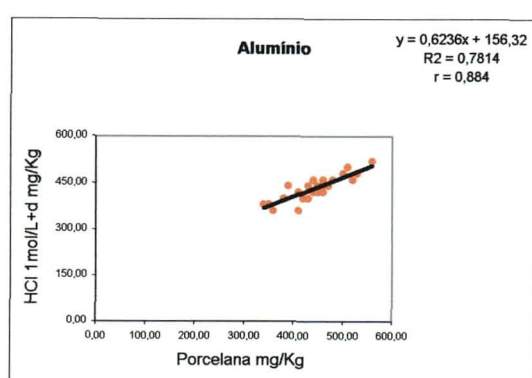
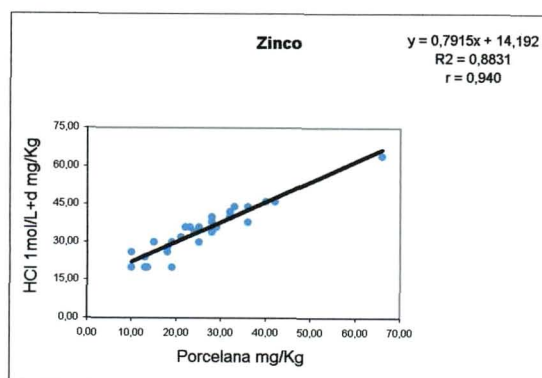
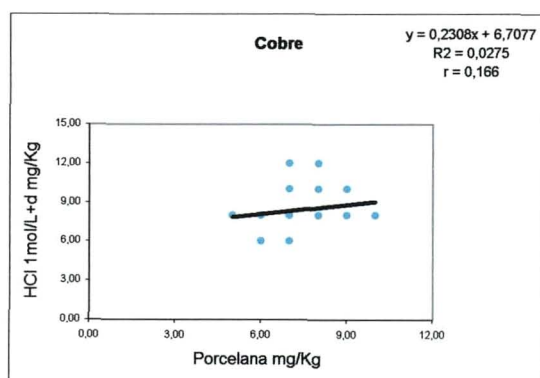
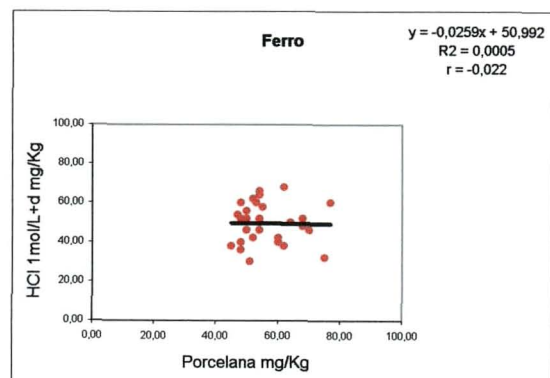
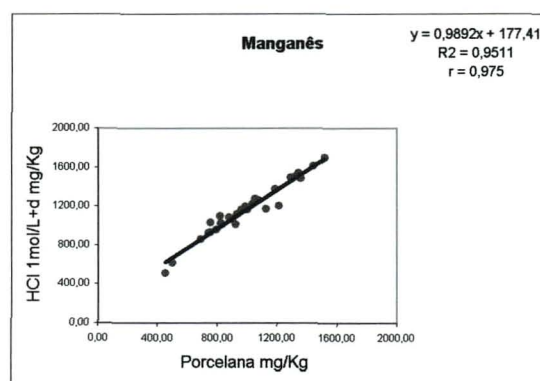
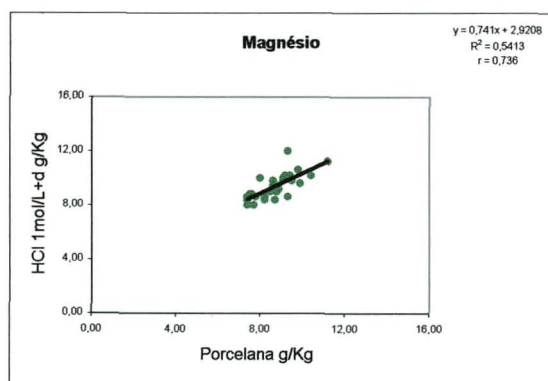
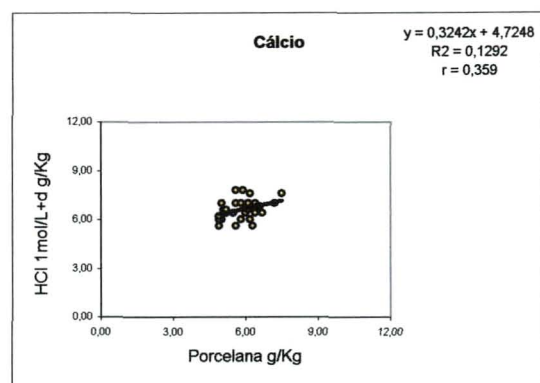
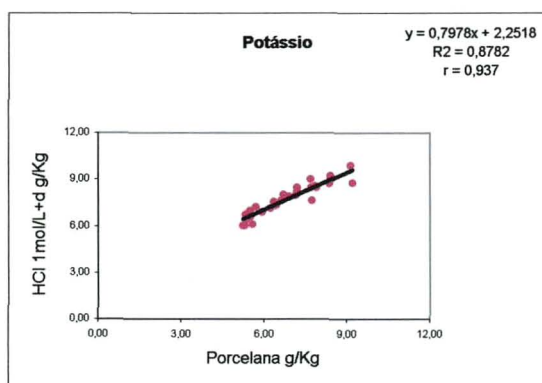
Assim como na relação “digestão em cadinhos de porcelana x extração em HCl 1 mol/L”, também a relação “digestão em cadinhos de porcelana x extração em HCl 1 mol/L+d” mostrou bons coeficientes de correlação para Mn, Zn, Al e K; com o adicional de serem ainda melhores comparativamente. A melhor correlação foi alcançada por Mn ($r = 0,98$), seguida por Zn ($r = 0,94$), K ($r = 0,94$) e Al ($r = 0,91$). Novamente Fe mostrou-se o mais baixo coeficiente ($r = - 0,02$). Além de Fe, Ca e Cu não apresentaram correlações significativas; o valor para Mg foi satisfatório ($r = 0,84$).

Quanto à quantidade determinada por cada método, somente Al apresentou concentrações semelhantes nos dois métodos, correspondendo a uma variação de 1,89% na direção da digestão via seca em cadinhos de porcelana.

Gráficos de Dispersão "Digestão em Cadinho de Porcelana x Extração em HCl 1 mol/L"



Gráficos de Dispersão "Digestão em Cadinho de Porcelana x Extração em HCl 1 mol/L+d"



5.6.8 Digestão em Cadinhos de Platina x Extração em HCl 1 mol/L

Os coeficientes de correlação foram significativos nesta relação para os elementos Mn, Zn, Al, K e Mg, sendo o melhor coeficiente observado em Mn ($r = 0,93$). Os coeficientes considerados baixos foram os mesmos já observados nas outras relações: Fe ($r = 0,18$) e Cu ($r = 0,03$).

Apesar dos coeficientes de correlação para Mn, Zn, Al, K e Mg, terem sido considerados significativos, a quantidade de cada elemento determinada pelos dois métodos foi significativamente diferente, exceção feita para Al que apresentou uma variação de 4,95%. Até mesmo Mn (melhor coeficiente) apresentou uma variação de 16,16% entre os métodos. Ca alcançou a máxima variação: 37,09%. Com exceção do Al, para todos os outros elementos, a maior determinação foi verificada na digestão em cadinhos de porcelana.

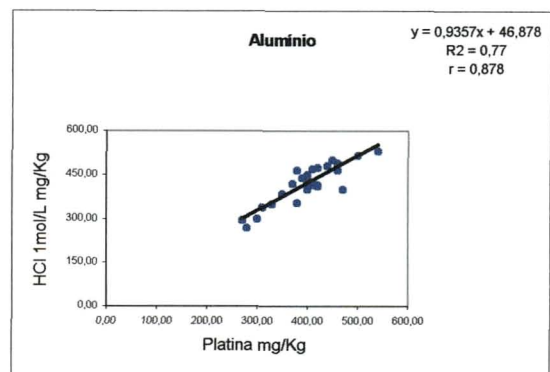
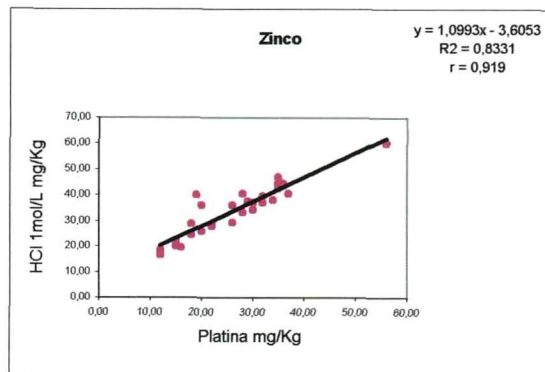
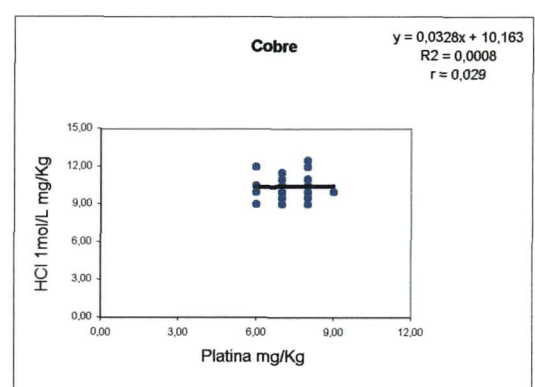
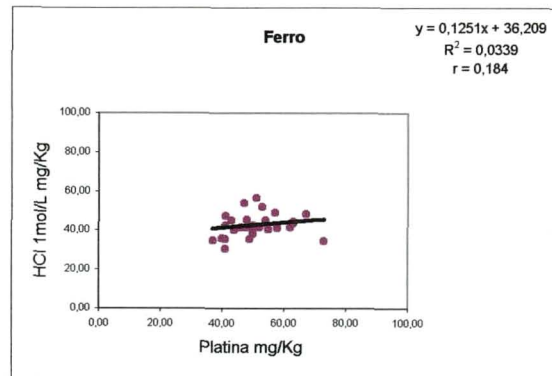
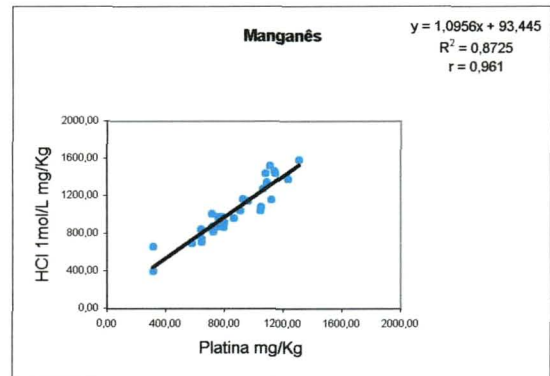
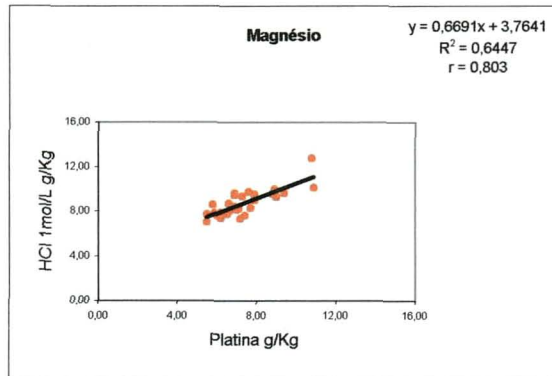
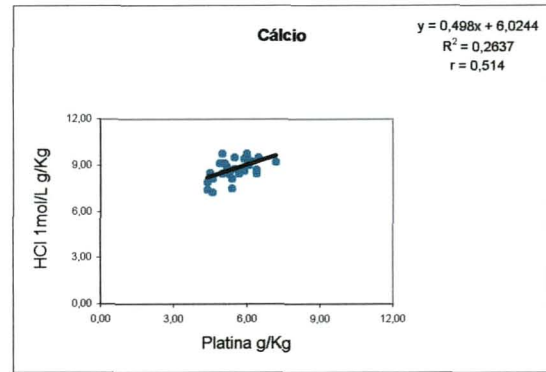
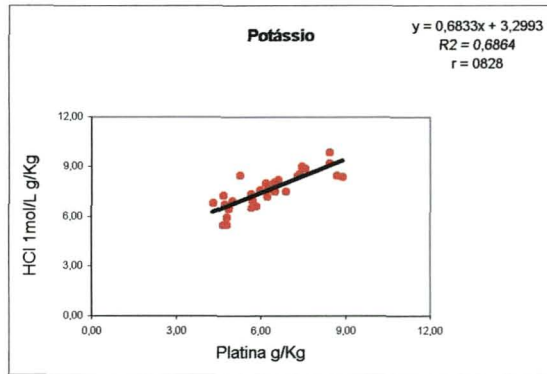
A correlação para Ca ($r = 0,51$) sugere tendências. No entanto, analisando os diagramas de dispersão para Ca, nota-se que em todas as correlações testadas houveram algumas interpolações que destoaram das demais ao longo da reta. Estes pontos causaram um considerável rebaixamento dos coeficientes de correlação.

5.6.9 Digestão em Cadinhos de Platina x Extração em HCl 1 mol/L+d

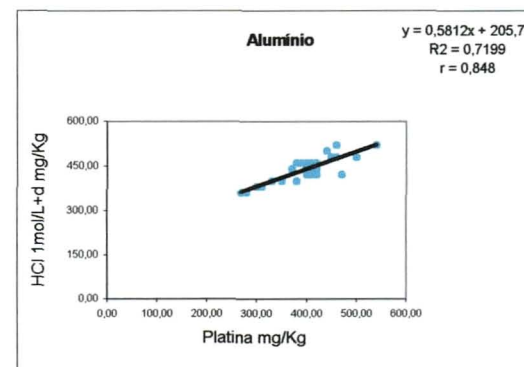
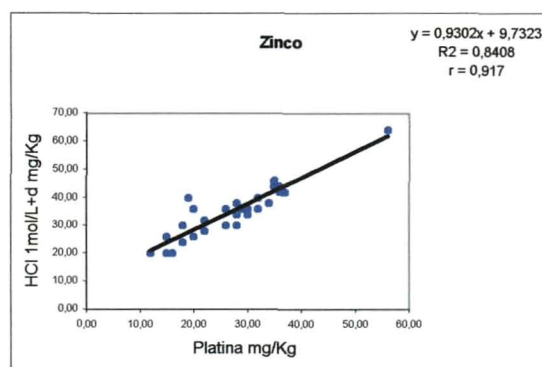
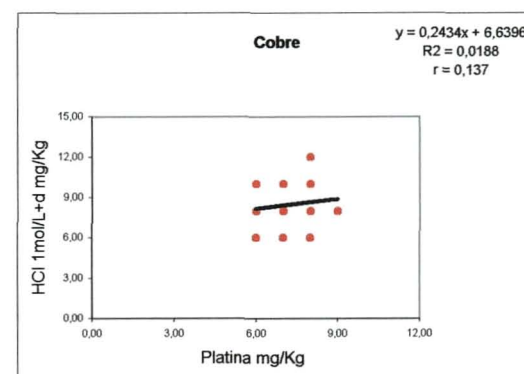
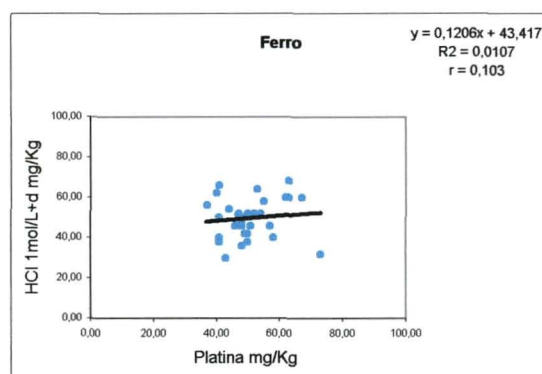
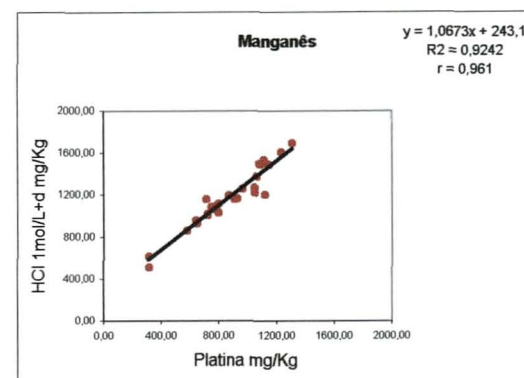
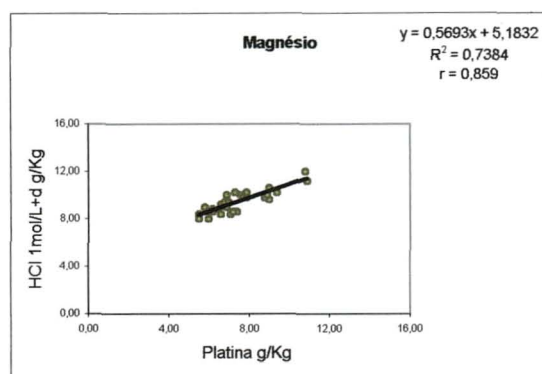
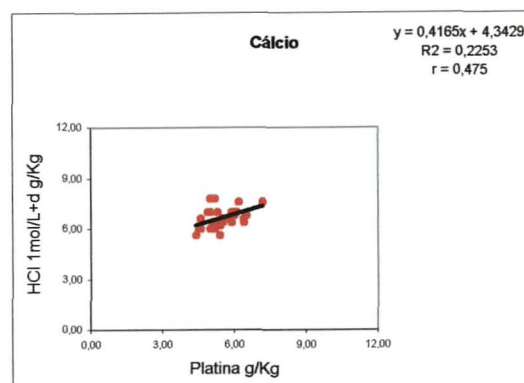
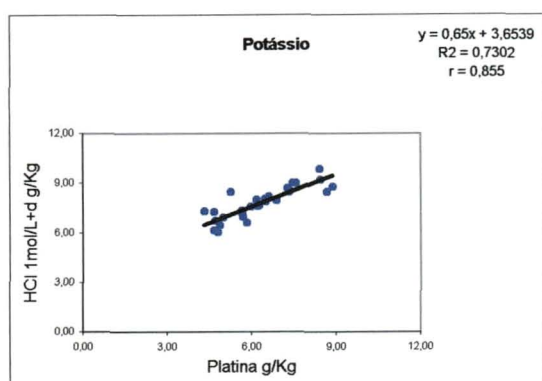
Mn e Zn mostraram boas correlações ($r = 0,96$ e $r = 0,92$), respectivamente. Mg, K e Al tiveram correlações significativas, no entanto, foram consideradas apenas como satisfatórias ($r = 0,86$, $r = 0,86$ e $r = 0,85$). As correlações para Ca, Cu e Fe foram baixas.

Novamente, como observado na relação anterior “digestão em cadinhos de platina x extração em HCl 1 mol/L”, nesta relação, as quantidades solubilizadas pelos dois métodos foi consideravelmente diferente; os elementos que apresentaram proximidades nas duas determinações foram Fe e Al, com variação entre os métodos de 1,70% para Fe e 7,74% para Al.

Gráficos de Dispersão "Digestão em Cadinho de Platina x Extração em HCl 1 mol/L"



Gráficos de Dispersão "Digestão em Cadinho de Platina x Extração em HCl 1 mol/L+d"

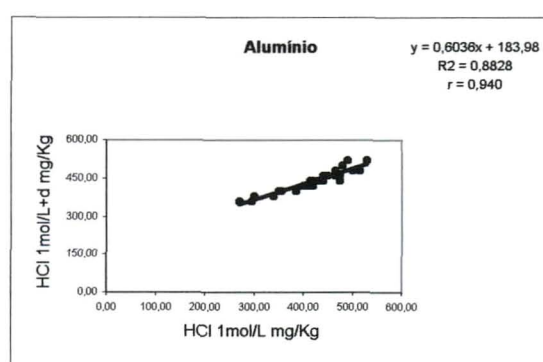
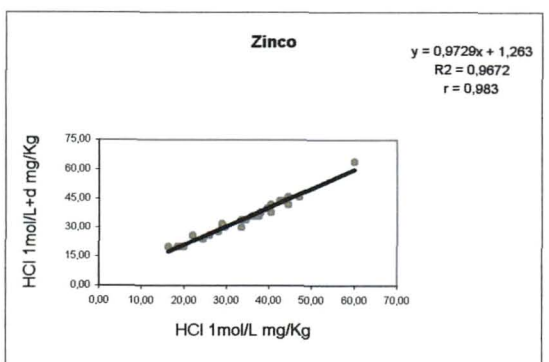
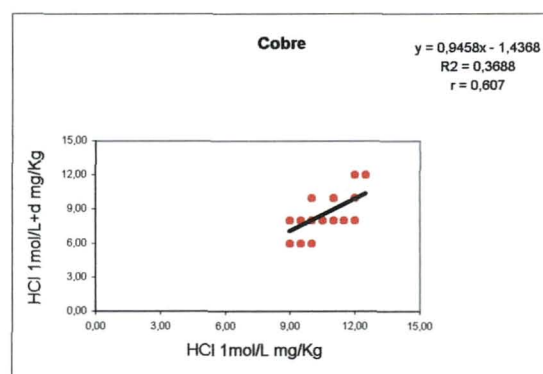
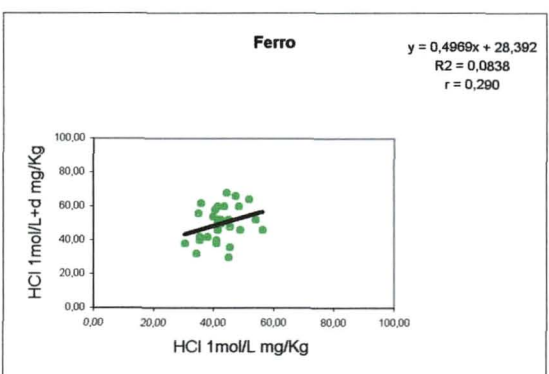
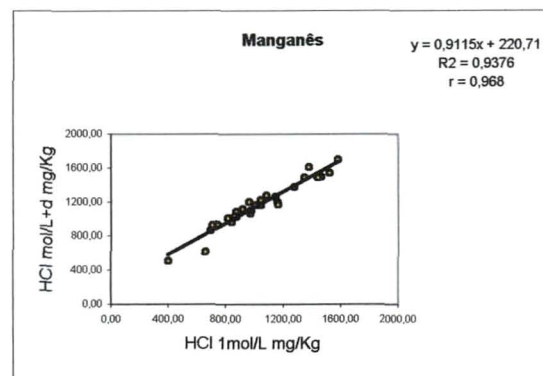
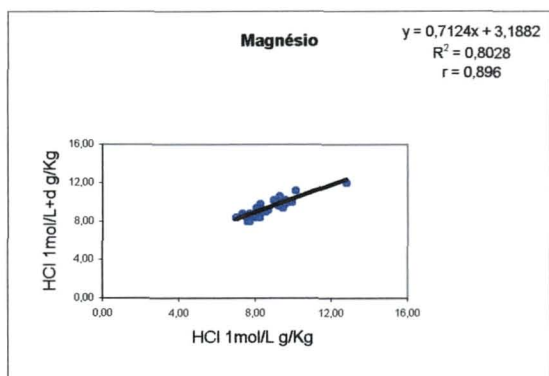
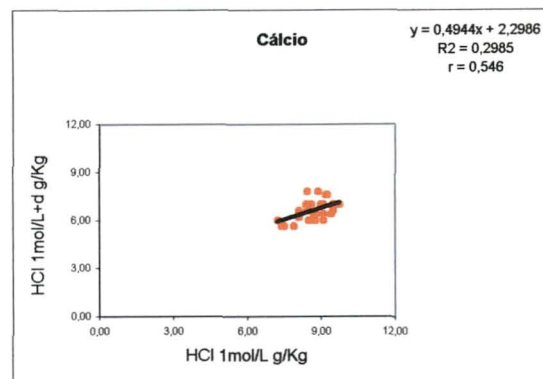
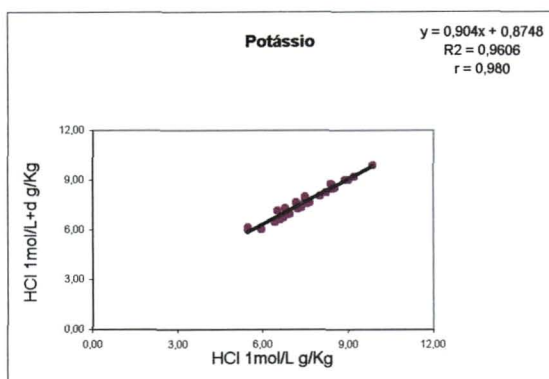


5.6.10 Extração em HCl 1 mol/L x Extração em HCl 1 mol/L+d

Exceção feita à Fe ($r = 0,29$) e de certa forma à Ca ($r = 0,55$), os demais elementos apresentaram correlações significativas acima de 0,60, incluindo Cu, que mostrou baixos coeficientes na maioria das relações testadas. Os elementos Zn e K alcançaram as melhores correlações ($r = 0,98$ e $r = 0,98$) respectivamente. A relação extração em HCl 1 mol/L x extração em HCl 1 mol/L+d alcançou os maiores coeficiente dentre as relações testadas para K, Zn e Al.

As leituras de K, Mg, Zn e Al, para cada método, foram satisfatoriamente próximas, demonstrando para Zn uma variação menor que 1% entre ambos. Porém, principalmente para Ca e Cu, as leituras foram bastante diferentes, sugerindo algum problema, possivelmente na diluição e/ou leitura; ou ainda, para Ca, na adição de SrCl_2 , visto que as leituras para os dois métodos são obtidas a partir de uma mesma extração, com uma etapa adicional (diluição 1:3) para o método extração em HCl 1 mol/L+d.

Gráficos de Dispersão "Extração em HCl 1 mol/L x Extração em HCl 1 mol/L+d"



5.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A planta tomada como matriz analítica foi a erva-mate (*Ilex paraguariensis*), devido à crescente importância comercial desta cultura e pela carência de trabalhos com relação à avaliação de metodologias de análise química foliar utilizando esse tipo de matriz.

A concentração dos elementos químicos em tecidos de plantas é extremamente variável entre as mais diversas espécies vegetais existentes (MALAVOLTA et al., 1974). ISAAC e JONES JR (1972) encontraram concentrações variadas de Al, B, Fe e Mn entre vários tecidos de plantas. Da mesma forma, MIYASAWA, PAVAN e BLOCK (1984), para os elementos P, Ca, K, Mg, Fe, Mn, Cu e Zn. Concentrações consideradas baixas em uma determinada espécie podem ser tóxicas a outras (MARSCHNER, 1986). Alguns autores citam a ocorrência de plantas tolerantes e ao mesmo tempo acumuladoras de Mn (MARSCHNER, 1986 e MENGEL; KIRKBY, 1987). Acredita-se que a planta de erva-mate seja uma destas espécies Mn-tolerantes devido aos altos teores frequentemente encontrados (REISSMANN et al., 1983, REISSMANN; RADOMSKY; QUADROS, 1994 e CARNEIRO; REISSMANN, 2001). Devido a essa particularidade das plantas de *Ilex paraguariensis*, os valores elevados de Mn encontrados nas amostras foram considerados normais, e compatíveis à cultura (APÊNDICE 2).

Todo e qualquer método para análise de tecidos de plantas tem suas limitações. Cabe ao analista saber identificá-las e conhecê-las, para que a opção por um determinado método seja a mais coerente possível. MUNTER, HALVERSON e ANDERSON (1984) referem-se às digestões seca e úmida como fontes de erro comum nos processos de determinação, devido à liberação incompleta de elementos e/ou contaminação das amostras. De acordo com ANDERSON e HENDERSON (1988), alguns métodos de digestão são mais eficientes que outros, mas a eficiência da digestão em todos dependerá muito do tipo de tecido digerido. Segundo ALVAREZ (1980), a incineração seca pode resultar em perdas de elementos voláteis, enquanto que a digestão úmida pode produzir amostras em branco com valores altos de elementos, devido às impurezas de ácidos e catalisadores algumas vezes utilizados.

Enquanto que as técnicas de extração podem não extrair de forma adequada os elementos desejados da porção orgânica.

É fundamental considerar a natureza físico-química do material analisado. A partir de uma mesma metodologia podem ocorrer diferentes resultados de acordo com a matriz analítica utilizada na análise. Quando diferentes analistas concordam com determinados resultados encontrados, não significa que estes estejam corretos. O uso de materiais caracterizados pelos padrões de Standard Reference Materials (SRMs) é de grande valia, e permite determinar com mais confiabilidade a integralidade de um dado valor (ALVAREZ, 1980).

É preciso salientar que a máxima concentração de um elemento alcançada por um método não implica em superioridade daquele método em relação aos demais, nem que ele seja o mais indicado para obtenção do elemento. Os fatores responsáveis pelas variações existentes tanto podem influenciar negativamente como positivamente um dado resultado. Portanto, a identificação e a eliminação de erros determinados é imprescindível para a eficiência e confiabilidade de um procedimento analítico.

Todos os elementos foram analisados através de espectrofotometria atômica. O tipo de chama utilizado tem influência direta sobre as interferências e sensibilidade das leituras. A chama proporcionada por óxido nitroso-acetileno consegue promover absorção de 1% para quase todos os elementos testados neste trabalho (PERKIN-ELMER, 1976).

Em geral, os elementos analisados sofrem algum tipo de interferência, mesmo que desprezível, durante as determinações. Essas interferências afetam a formação de átomos livres na chama e afetam também o grau de absorção e emissão espectral dos átomos.

É difícil determinar quais vantagens ou desvantagens nos métodos caracterizam absolutamente a superioridade de um ou de outro sobre os demais. Deve-se então, utilizar sempre que possível, mais de um método para determinações químicas e optar por aquele que mais se aproxima dos resultados adequados (materiais-referência), evitando tendenciar resultados.

6 CONCLUSÕES

Erros determinados e indeterminados aconteceram em todas as marchas analíticas experimentadas. Portanto, também é necessário conhecer melhor a composição físico-química do material a ser analisado, independente do método de solubilização utilizado. Ainda, a regulagem do espectrofotômetro e a calibração das curvas de leitura são fundamentais nos processos de determinação. Em termos ideais, cada material de planta requer um procedimento analítico em que melhor se adapta, isto também vale para alguns elementos químicos.

A digestão nitro-perclórica requer relativamente pouca manipulação das amostras, isto proporciona menores riscos de contaminação. Por outro lado, é um processo relativamente demorado, enquanto que a extração química com HCl é um procedimento analítico bastante rápido.

As digestões via seca em cadinho de porcelana e cadinho de platina foram os procedimentos mais simples, e que exigiram menor atenção por parte do analista. No entanto, a concentração e a quantidade do ácido empregado no processo de solubilização das cinzas podem influenciar significativamente os valores encontrados.

Ca foi o elemento mais estável entre as amostras, seguido pelo Cu; atestando a pouca variabilidade destes elementos entre diferentes tecidos foliares.

Foram observadas interferências no processo de determinação de Zn, em soluções com concentrações mais elevadas de Fe.

Os elementos K, Mg, Mn, Zn e Al apresentaram altas correlações para todas as relações testadas, atestando proporcionalidade entre os métodos para estes elementos e a capacidade de distinguir matrizes analíticas diferentes. Ca e Cu apresentaram fortes tendências de correlação. O Fe teve ampla variabilidade entre leituras.

Todos os métodos avaliados apresentaram solubilizações satisfatórias e não satisfatórias para um ou outro elemento testado. Porém, o método de digestão via seca em cadinhos de platina apresentou valores de determinação muito inferiores aos demais, o que não implica em ineficiência do método.

A análise de correlação, juntamente com a quantificação proporcional solubilizada em cada método são as principais ferramentas para comparar metodologias analíticas.

7 SUPOSIÇÕES E RECOMENDAÇÕES

É importante testar periodicamente a integridade dos resultados com materiais de referência padrão (Standard Reference Materials - SRM). Também é de caráter relevante a padronização da cor final da solução na digestão nitro-perclórica.

Acredita-se que não tenham ocorrido problemas de determinação de K pela presença de ClO_4^- , visto que o maior índice de K foi alcançado pela digestão nitro-perclórica. Aparentemente K não sofreu interferências de ionização no processo de leitura.

É possível que a presença dos sais Ca, K e Mg possa ter influenciado as determinações de Zn nos processos de digestão. Supõe-se que a concentração de HCl e de outras substâncias presentes nas soluções obtidas pelos procedimentos “HCl 1mol/L” e “HCL 1mol/L+d”, afetaram as leituras dos elementos Ca, Mn, Cu e Fe.

É provável que o teor de sílica tenha influenciado a determinação de elementos por todos os métodos testados, mas principalmente em digestões via seca. Acredita-se que Ca, Fe, Zn e Cu foram os mais afetados.

Acredita-se que as perdas de elementos por sorção são bastante reduzidas na digestão nitro-perclórica, devido às condições extremamente ácidas impostas pelos agentes oxidantes. Acredita-se que houveram adsorções de elementos junto às paredes dos cadinhos de porcelana e platina nos processos de digestão via seca.

Supõe-se que possa ter havido super-estimação nas determinações de Mn e Mg na extração em HCl 1 mol/L+d; e de Fe e Al na digestão nitro-perclórica.

Acredita-se que os processos de solubilização de cinzas e filtragem possivelmente são fontes de erro nos processos analíticos.

Recomenda-se que cuidados sejam tomados para evitar que os componentes dos equipamentos de moagem não contenham em sua composição elementos que serão analisados na amostra. Os procedimentos de limpeza de vasos de incineração, balões volumétricos ou qualquer outro objeto utilizado nos processos analíticos devem ser cuidadosamente executados.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- ADLER, P.R.; WILCOX, G.E. Rapid perchloric acids methods for analysis of major elements in plant tissue. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 16, p. 1153-1163, 1985.
- ALVAREZ, R. NBS plant tissue standard reference materials. **Journal association of Official Analytical Chemists**; vol. 63, n°4, p. 806-808, 1980.
- ANDERSON, D.L. e HENDERSON, L.J. Comparing sealed chamber digestion with other digestion methods used for plant tissue analysis. **Agronomy Journal**, vol. 80, n°3, Clewiston, p. 549-552, 1988.
- BAETZ, R.A.; KENNER, C.T. Determination of heavy metals in foods. **Journal Agr. Food Chem.**, vol. 21, n°3, Dallas, p 436-440, 1973.
- BAKER, J.H.; GREWELING, T. Extraction procedure for quantitative determination of six elements in plant tissue. **Journal Agr. Food Chem.**, vol. 15, n° 2, p 340-344, 1967.
- BARBOSA, R.M. **Estatística elementar - estatística descritiva** v. 1, São Paulo, 1969.
- BEATY, R.D. **Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry**, Perkin-Elmer Corporation, 1978.
- BOCK, R.A. **Handbook of decomposition methods in analytical chemistry**. Glasgow, Scotland, 1978.
- CARNEIRO, C.; REISSMANN, C.B.; PREVEDELLO, B.M.S. Avaliação da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill), após oito anos da calagem utilizando a digestão sulfúrica na análise foliar. In: **XXVIII Congresso Brasileiro de Ciências do Solo**. Anais..., Londrina, 2001. (no prelo)
- CHANEY, R.L. Diagnostic practices to identify iron deficiency in higher plants. **J. Plant Nutrition**, v. 7, p. 47-67, 1984.
- CHAPMAN, H.D.; PRATT, P.F. **Métodos de análisis para suelos, plantas y aguas**, México, 1973.
- CHOLACK, J.; STORY, R. V. Spectrochemical determination of trace metals in biological material, **J. Opt. Soc. Am.**, v. 31, p. 730-738, 1941.
- COSTA NETO, P.L. de O., **Estatística**, São Paulo, 1977.

- EWING, G.W. **Métodos instrumentais de análise química**. vol. I, São Paulo, 1972.
- EZEKIEL, M.; FOX, K.A. **Methods of correlation and regression analysis**, 1970.
- GALLAHER, R.N.; WILSON, C.O.; FUTRAL, J.G. An aluminum block digester for plant and soil analysis. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 39, p. 803-806, 1975.
- GALLAHER, R.N.; JONES JR, J.B. Total extractable, and oxalate calcium and elements in normal and mouse ear pecan tree tissues. **J. Am. Soc. Hort. Sci.**, v. 101, p. 692-696, 1976.
- GILBERT JR, P.T. **Advances in emission flame photometry**. New York, 1964.
- GOMES, F.P. **Curso de estatística Experimental**. 6ª ed., Piracicaba, 1976.
- GORSUCH, T.T. Radio-chemical investigation on the recovery for analysis of trace elements in organic and biological materials. **Analyst**, v.84, p 135-173, 1959.
- GORSUCH, T.T. **Destruction of organic matter**. Series of Monographs in Analytical Chemistry, v. 39, New York, 1970.
- GORSUCH, T.T. Dissolution of organic matter. In: LA FLUER, P. D. (ed.) **Accuracy in trace analysis: sampling, sample handling, analysis**. v. 1, Spec. Publ. 422 Natl. Bureau of standards, p. 491-508, Washington, 1976.
- HALVIN, J.L.; SOTALPOUR, P.N. A nitric acid plant tissue digest method for use with inductively-coupled plasma spectrometry. **Commun. Soil Science and Plant Analysis**, v. 11, p. 805-818, 1980.
- HAYNES, R.J. A comparison of two modified Kjeldahl digestion techniques for multi-element plant analysis with conventional wet and dry ashing methods. **Commun. Soil Science and Plant Analysis**, v. 11(5), p. 459-467, 1980.
- HOOVER, W.L.; REAGOR, J.C.; GARNER, J.C. Extraction and atomic absorption analysis of lead in plant and animal products. **Journal Association of Official Analytical Chemists**, vol. 52, nº4, p. 708-714, 1969.
- HUANG, C.L.; SHULTE, E.E. Digestion of plant tissue for analysis by ICP emission spectroscopy. **Commun. Soil Science and Plant Analysis**, v. 16, p. 943-958, 1985.

- HENRIQUES, C.B. Estudo comparativo de metodologias de análise de metais em catalisadores de FCC por espectrofotometria de absorção atômica e espectrometria de absorção atômica e espectrometria de plasma de argônio induzido. In: **10º Seminário para Laboratório - trabalhos técnicos**; Rio de Janeiro; p. 127-131; 1991.
- HUNT, J. Dilute hydrochloric acid extraction of plant material for routine cation analysis. **Commun. Soil Science and Plant Analysis**, Wellesbourne, v. 13(1), p. 49-55, 1982.
- ISAAC, R.A. Atomic absorption methods for analysis of soil extracts and plant tissue digests, **Journal Association of Official Analytical Chemists**, vol. 63, nº4, 788-796, 1980.
- ISAAC, R.A.; JONES JR, J.B. Effects of various dry ashing temperatures on the determination of 13 nutrient elements in five plant tissues. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 3(3), p. 261-269, 1972.
- JEFFERY, G.H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R.C. **Vogel - Análise química quantitativa**. 5ª ed.; Rio de Janeiro, 1992.
- JONES JR; J. B.; WOLF, B.; MILLS, H. A. **Plant Analysis Handbook**, Georgia, 1991.
- JONES JR, J.B.; CASE, V.W. Sampling handling, and analyzing plant tissue samples. In: WESTERMAN et al (eds) **Soil testing and plant analysis**. SSSA Book Series nº3, Madison, p. 389-427, 1990.
- JONES JR, J.B.; ISAAC, R.A. Comparative elemental analyses of plant tissue by spark emission and atomic absorption spectroscopy. **Agron. Journal**, v. 61, p. 393-394, 1969.
- KALRA, Y.P.; MAYNARD, D.G. e RADFORD, F.G. Microwave digestion of tree foliage for multi-element analysis. **Canadian Journal of Forest Research**, vol. 19, nº 8, Edmonton, 1989.
- KATYAL, J.C.; SHARMA, B.D. A new technique of plant analysis to resolve iron chlorosis. **Plant and Soil**, nº55, Ludhiana, 1980.
- KENKEL, J. **Analytical chemistry for technicians**. 2ª ed., Flórida, 1994.
- KENWORTHY, A.L.; MILLER, E.J.; MATHIS, W.T. Nutrient-element analysis of fruit tree leaf samples by several laboratories. **Proc. Am. Soc. Hortic. Sci.** v.67, p 16-21, 1956.

- KEENEY, D.R.; NELSON, D.W. Nitrogen-inorganic forms. In: PAGE, A. L. et al (eds) **Methods of soil analysis**, Part 2, 2^a ed., Agronomy Monogr. 9, ASA and SSSA, Madison, p. 643-698, 1982.
- MACHOLD, O.; STEPHEN, W.W. Functions of iron porphyrin in chlorophyll biosynthesis. **Phytochemistry**, v. 8, p. 2189-2192, 1969.
- MALAVOLTA, E.; HAAG, H.P.; MELLO, F.A.F.; BRASIL SOBRINHO, M.O.C. **Nutrição Mineral e Adubação de Plantas Cultivadas**; Editora Livraria Pioneira; Brasil; 1974.
- MARSCHNER, H. **Mineral Nutrition of Higher Plants**. London, Academic Press, 1986.
- MEAD, D.J. Diagnosis of nutrient deficiencies in plantations. In: BOWEN, G. D.; NAMBIAR, E. K. S. (eds) **Nutrition of plantation forests**. London, Academic Press, p. 259-291, 1984.
- MENGEL, K.; KIRKBY, E.A. **Principles of Plant Nutrition**. 4^a edição, Editora International Potash Institute, Switzerland, 1987.
- MILLS, H.A. Nitrogen specific ion electrodes for soil, plant, and water analysis. **J. Assoc. Off. Anal. Chem.**, v. 63, p. 797-801, 1980.
- MIYASAWA, M.; PAVAN, M.A.; BLOCK, M.F.M. Determination of Ca, Mg, K, Mn, Cu, Zn, Fe and P in coffee, soybean, corn, sunflower, and pasture grass leaf tissues by a HCl extraction method. **Commun. Soil Science and Plant Analysis**; v. 15(2), p. 141-147, 1984.
- MUNTER, R.C.; GRANDE, R.A. Plant tissue and soil extract analysis by ICP-atomic emission spectrometry. In: BARNES, R. M. **Developments in atomic plasma spectrochemical analysis**. London, p. 653-672, 1981.
- MUNTER, R.C.; HALVERSON, T.L.; ANDERSON, R.D. Quality assurance for plant tissue analysis by ICP-AES; **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, St. Paul; v. 15(11), p. 1285-1322, 1984.
- NICHOLAS, D.J.D. An appraisal of the use of chemical tissue tests for determining the mineral status of crop plants. In: WALLACE, T. (ed.) **Plant analysis and fertilizer problems**. Inst. De Recherches pour les Huiles et Oleagineux, Paris, p. 119-139, 1957.
- OHLWEILER, O.A. **Química analítica quantitativa** (vol. 1), Rio de Janeiro, 303 p, 1974.

PERKIN-ELMER Corporation. **Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry**. Norwalk, 1973.

_____. **Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry**. Norwalk, 1976.

PIJCK, J.; GILLIS, J.; HOSTE, J. The determination of Cu, Cr, Zn e Co, in serum by radioactivation. **International Journal of applied Radiation and Isotopes**, v. 10, p. 149-157, 1961.

REISSMANN, C.B.; KOEHLER, C.W.; ROCHA, H.O. Da; HILDEBRAND, E.E. Avaliação das exportações de macronutrientes pela exploração da erva-mate. In: **X Seminário sobre Atualidades e Perspectivas Florestais: Silvicultura da Erva-mate**. (1983: Curitiba) Anais... . Curitiba: EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Florestas, p. 128-140, 1985.

REISSMANN, C.B.; PREVEDELLO, B.M.S; QUADROS, R.M.B de; RADOMSKI, M.I. Production and foliar N, P, K, Ca and Mg levels in erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) related to increasing base saturation levels. **Arq. Biol. Tecnol.** V. 40 (1), p. 241-249, 1997.

REISSMANN, C.B.; ROCHA, H.O. da; KOEHLER, C.W.; CALDAS, R.L.S.; HILDEBRAND, E.E. Bio-elementos em folhas e hastes de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.) sobre cambissolos na região de Mandirituba - PR. **Separata da Revista Floresta**, v. XIV, nº 2, p. 49-54, 1983.

REISSMANN, C.B.; RADOMSKI, M.I.; QUADROS, R.M.B de. Relação entre os teores totais e a fração hidrossolúvel, dos elementos K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn e Al em folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). **Arq. Biol. Tecnol.** V. 37 (4), p. 959-971, 1994.

ROBINSON, J.W. **Atomic Spectroscopy**, New York, 300 p., 1990.

SMITH, G.F. **The wet chemical oxidation of organic compositions employing perchloric acid (with or without added HNO_3 – H_5IO_6 – H_2SO_4)**. Ohio, 105 p., 1965.

_____. The wet ashing of organic matter employing hot concentrated perchloric acid. The liquid fire reaction; **Anal. Chim. Acta.**, 5, may; 1953.

SOON, Y.K.; KALRA, Y.P. A comparison of plant tissue digestion methods for nitrogen and phosphorus analyses. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 75, nº 2, p 243-245, 1995.

- STEEL, R.G.D.; TORRIE, J.H. **Principles and procedures of statistics with special reference to the biological sciences**. New York, 1960.
- TANG, S.; WILKE, B.M. e HUANG, C. The uptake of copper by plants dominantly growing on copper mining spoils along the Yangtze River, the People's Republic of China. **Plant and Soil**, 209, p. 225-232, Zhejiang, 1999.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2ª ed., Porto Alegre, 1995.
- ZASOSKI, R.J.; BURAU, R.G. A rapid nitric-perchloric acid digestion method for multi-element tissue analysis. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 8(5), p 425-436, 1977.
- WALINGA, I.; VAN DER LEE, J.J.; HOUBA, V.J.G.; VAN VARK, W.; NOVOZAMSKY, I. **Plant analysis manual**. Holanda, 1995.
- VANDECASTEELE, C.; BLOCK, C.B. **Modern methods for trace element determination**. Chichester, 1993.
- WIKNER, B. Pretreatment of plant and soil samples. A problem in boron analysis. Part I. Plants, **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 17, p. 1-25, 1986.
- WIKOFF, L.R.; MORAGHAN, J.T. Determination of plant iron, manganese and zinc by wet ashing procedures. **J. Sci. Food Agric.**, v. 37, p. 839-844, 1986.
- WILDE, S.A.; VOIGT, G.K.; IYER, J.G. **Soil and plant analysis for tree culture**. Calcutta, 1964.
- WOLF, B.A. A comprehensive system of leaf analysis and its use for diagnosing crop nutrient status. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 13, p 1035-1059, 1982.

9 APÊNDICES

APÊNDICE 1 - VARIÁVEIS DE PRODUTIVIDADE: DIÂMETRO DE COPA
(d1 E d2) E ALTURA DE COPA (h) DA POPULAÇÃO; E DEMONSTRATIVO
DAS PLANTAS SELECIONADAS

**Variáveis de produtividade: diâmetros de copa (d1 e d2) e altura de copa(h) de toda população;
e demonstrativo das plantas selecionadas. Pinhais-PR**

BLOCO 1

Parcela 31					Parcela 51					Parcela 21					Parcela 11					Parcela 41				
n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	Média	h	n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h
1	40	30	43	100	1	45	30	37,5	45	1	60	55	57,5	85	1	115	145	130	170	1	25	22	23,5	56
2	105	85	95	120	2	71	60	65,5	57	2	33	19	26	56	2	49	50	49,5	86	2	66	85	75,5	80
3	40	20	30	50	3	25	16	20,5	58	3	145	105	125	75	3	*	*	*	*	3	22	18	20	45
4	60	35	47,5	100	4	105	128	116,5	110	4	100	75	87,5	84	4	*	*	*	*	4	40	33	36,5	50
5	*	*	*	*	5	*	*	*	*	5	55	45	50	90	5	*	*	*	*	5	75	60	67,5	78
6	67	65	66	80	6	84	80	82	60	6	42	44	43	59	6	105	95	100	70	6	30	28	29	70
7	40	21	30,5	90	7	*	*	*	*	7	85	95	90	105	7	60	88	74	90	7	95	80	87,5	85
8	60	36	58	93	8	58	50	54	115	8	100	86	93	70	8	100	100	100	120	8	65	48	56,5	44
9	*	*	*	*	9	35	40	37,5	74	9	*	*	*	*	9	55	30	42,5	55	9	*	*	*	*
10	25	37	31	56	10	55	58	56,5	102	10	115	117	116	100	10	110	90	100	75	10	90	55	72,5	73
11	60	60	60	55	11	56	90	73	68	11	100	105	102,5	68	11	*	*	*	*	11	40	33	36,5	51
12	76	75	75,5	60	12	120	118	119	110	12	38	20	29	46	12	110	140	125	128	12	70	70	70	70
13	50	32	41	67	13	130	88	109	80	13	22	14	18	33	13	135	125	130	150	13	57	55	56	65
14	110	90	100	97	14	95	80	87,5	85	14	105	105	105	100	14	40	65	52,5	80	14	45	35	40	60
15	32	25	28,5	76	15	50	47	48,5	68	15	48	55	51,5	70	15	70	75	72,5	108	15	30	26	28	62
16	55	28	41,5	38	16	80	70	75	63	16	80	85	82,5	75	16	40	28	34	56	16	50	35	42,5	68
			53,536	77,29				70,143	78,214				71,77	74,40				84,167	99,000				49,433	63,800
Corr. d x h		DP (h)		DP (dm)	Corr. d x h		DP (h)		DP (dm)	Corr. d x h		DP (h)		DP (dm)	Corr. d x h		DP (h)		DP (dm)	Corr. d x h		DP (h)		DP (dm)
0,46		23,70		23,55	0,50		22,77		30,45	0,68		20,48		34,55	0,8043		36,703		34,795	0,7116		12,740		21,365

Plantas selecionadas

BLOCO 2

Parcela 52					Parcela 12					Parcela 22					Parcela 32					Parcela 42				
n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h
1	45	30	37,5	48	1	130	112	121	90	1	85	43	64	82	1	120	100	110	105	1	*	*	*	*
2	*	*	*	*	2	120	130	125	108	2	*	*	*	*	2	83	80	81,5	70	2	105	60	82,5	58
3	55	47	51	50	3	120	120	120	130	3	110	112	111	110	3	85	80	82,5	100	3	108	73	90,5	63
4	70	50	60	55	4	85	90	87,5	97	4	45	49	47	70	4	79	66	72,5	79	4	55	53	54	67
5	80	86	83	65	5	*	*	*	*	5	*	*	*	*	5	70	60	65	40	5	*	*	*	*
6	60	48	54	87	6	90	92	91	92	6	85	85	85	62	6	81	82	81,5	77	6	58	58	58	48
7	66	48	57	68	7	115	155	135	110	7	*	*	*	*	7	*	*	*	*	7	45	45	45	115
8	*	*	*	*	8	160	130	145	130	8	35	48	41,5	87	8	65	44	54,5	67	8	*	*	*	*
9	73	63	68	60	9	130	110	120	137	9	30	30	30	80	9	53	52	52,5	40	9	50	20	35	68
10	37	48	42,5	51	10	60	40	50	52	10	25	18	21,5	42	10	63	68	65,5	96	10	50	50	50	76
11	118	107	112,5	75	11	103	95	99	80	11	*	*	*	*	11	128	125	126,5	92	11	27	24	25,5	52
12	57	62	59,5	78	12	105	90	97,5	103	12	*	*	*	*	12	108	81	94,5	94	12	*	*	*	*
13	*	*	*	*	13	105	115	110	120	13	45	30	37,5	67	13	60	44	52	50	13	47	32	39,5	50
14	98	80	89	93	14	85	98	91,5	90	14	122	100	111	58	14	115	105	110	110	14	*	*	*	*
15	108	65	86,5	85	15	110	113	111,5	116	15	110	65	87,5	90	15	93	102	97,5	86	15	63	40	51,5	70
16	75	65	70	65	16	115	116	115,5	125	16	115	112	113,5	110	16	63	42	52,5	108	16	*	*	*	*
			66,962	67,692				107,97	105,33				68,136	78,000				79,900	80,933				53,150	66,900
Corr. d x h		DP (h)		DP (dm)	Corr. d x h		DP (h)		DP (dm)	Corr. d x h		DP (h)		DP (dm)	Corr. d x h		DP (h)		DP (dm)	Corr. d x h		DP (h)		DP (dm)
0,5825		14,963		21,018	0,7893		22,636		23,073	0,5157		21,048		34,833	0,5661		23,463		23,796	-0,0649		19,307		20,111

BLOCO 3

Parcela 33					Parcela 13					Parcela 23					Parcela 53					Parcela 43				
n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h
1	100	85	92,5	87	1	50	58	54	70	1	55	32	43,5	75	1	95	130	112,5	90	1	105	95	100	100
2	105	110	107,5	85	2	86	85	85,5	55	2	40	35	37,5	52	2	100	103	101,5	120	2	90	85	87,5	82
3	*	*	*	*	3	120	120	120	105	3	*	*	*	*	3	75	65	70	82	3	*	*	*	*
4	77	67	72	86	4	87	75	81	61	4	47	40	43,5	56	4	80	90	85	40	4	100	95	97,5	57
5	130	95	112,5	70	5	115	86	100,5	70	5	68	65	66,5	60	5	130	100	115	110	5	70	76	73	110
6	73	55	64	62	6	95	84	89,5	50	6	40	35	37,5	40	6	85	100	92,5	70	6	65	53	59	65
7	68	55	61,5	50	7	90	62	76	80	7	80	50	65	80	7	47	50	48,5	60	7	*	*	*	*
8	*	*	*	*	8	95	105	100	75	8	98	85	91,5	110	8	105	105	105	133	8	68	50	59	70
9	*	*	*	*	9	53	43	48	32	9	60	55	57,5	90	9	75	60	67,5	87	9	70	60	65	55
10	150	155	152,5	155	10	85	90	87,5	55	10	85	52	68,5	75	10	75	80	77,5	67	10	93	96	94,5	74
11	45	37	41	100	11	100	85	92,5	80	11	60	40	50	46	11	130	110	120	85	11	120	128	124	105
12	*	*	*	*	12	80	85	82,5	95	12	49	33	41	55	12	*	*	*	*	12	70	55	62,5	56
13	110	120	115	150	13	50	55	52,5	85	13	100	69	84,5	75	13	*	*	*	*	13	65	40	52,5	61
14	119	142	130,5	190	14	*	*	*	*	14	70	78	74	73	14	82	105	93,5	116	14	55	45	50	76
15	93	90	91,5	108	15	*	*	*	*	15	45	30	37,5	55	15	*	*	*	*	15	70	75	72,5	81
16	50	45	47,5	85	16	60	60	60	50	16	60	55	57,5	45	16	29	29	29	53	16	120	110	115	80
			84,308	102,33				80,679	68,786				57,033	65,800				80,393	85,615				79,429	76,571
Corr. d x h		DP (h)		DP (dm)	Corr. d x h		DP (h)		DP (dm)	Corr. d x h		DP (h)		DP (dm)	Corr. d x h		DP (h)		DP (dm)	Corr. d x h		DP (h)		DP (dm)
0,6730		41,868		40,119	0,4629		19,718		20,804	0,7173		19,068		17,592	0,5991		27,945		33,247	0,4933		18,046		23,703

BLOCO 4

Parcela 44					Parcela 14					Parcela 54					Parcela 34					Parcela 24				
n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h
1	120	80	100	85	1	*	*	*	*	1	90	100	95	85	1	160	110	135	120	1	*	*	*	*
2	53	68	60,5	105	2	46	40	43	54	2	80	70	75	63	2	62	38	50	40	2	98	90	94	80
3	*	*	*	*	3	60	70	65	75	3	120	110	115	68	3	70	60	65	85	3	90	70	80	77
4	*	*	*	*	4	100	95	97,5	78	4	95	90	92,5	90	4	*	*	*	*	4	86	110	98	68
5	80	100	90	50	5	112	75	93,5	73	5	100	105	102,5	80	5	98	88	93	140	5	65	56	60,5	53
6	90	95	92,5	82	6	75	80	77,5	75	6	118	11	64,5	90	6	130	155	142,5	63	6	*	*	*	*
7	37	50	43,5	73	7	65	50	57,5	65	7	*	*	*	*	7	*	*	*	*	7	85	90	87,5	70
8	105	125	115	80	8	*	*	*	*	8	*	*	*	*	8	95	65	80	98	8	96	84	90	68
9	70	48	59	35	9	38	38	38	70	9	*	*	*	*	9	105	130	117,5	138	9	83	87	85	64
10	70	80	75	82	10	42	58	50	70	10	95	95	95	88	10	82	75	78,5	100	10	104	90	97	120
11	70	100	85	77	11	141	40	90,5	85	11	*	*	*	*	11	115	122	118,5	110	11	112	118	115	90
12	70	35	52,5	83	12	50	64	57	55	12	*	*	*	*	12	66	50	58	76	12	63	45	54	45
13	*	*	*	*	13	40	38	39	43	13	129	118	123,5	117	13	59	49	54	60	13	89	99	94	88
14	120	112	116	100	14	100	72	86	67	14	45	40	42,5	77	14	*	*	*	*	14	*	*	*	*
15	*	*	*	*	15	117	85	101	70	15	135	120	127,5	130	15	*	*	*	*	15	85	85	85	115
16	50	50	50	80	16	120	100	110	80	16	*	*	*	*	16	100	102	101	70	16	62	59	60,5	62
			78,250	77,667				71,821	68,571				93,300	88,800				91,083	91,667				84,654	76,923
Corr. d x h					Corr. d x h					Corr. d x h					Corr. d x h					Corr. d x h				
0,2086					0,6914					0,5576					0,4669					0,6136				
	DP (h)					DP (h)					DP (h)					DP (h)					DP (h)			
	19,033					11,312					20,617					31,601					21,979			
		DP (dm)					DP (dm)					DP (dm)					DP (dm)					DP (dm)		
	25,227					24,838					26,643					31,970					17,299			

BLOCO 5

Parcela 25					Parcela 55					Parcela 35					Parcela 45					Parcela 15				
n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h
1	90	77	83,5	68	1	126	110	118	100	1	81	47	64	60	1	77	89	83	74	1	105	112	108,5	99
2	*	*	*	*	2	103	95	99	90	2	38	47	42,5	52	2	117	110	113,5	90	2	75	65	70	69
3	*	*	*	*	3	85	75	80	66	3	*	*	*	*	3	100	90	95	80	3	175	163	169	145
4	*	*	*	*	4	91	84	87,5	100	4	98	86	92	60	4	77	57	67	76	4	*	*	*	*
5	56	59	57,5	71	5	37	38	37,5	39	5	38	27	32,5	124	5	57	69	63	47	5	69	50	59,5	57
6	65	45	55	69	6	12	84	48	120	6	80	98	89	97	6	82	81	81,5	71	6	78	72	75	73
7	*	*	*	*	7	114	123	119,5	110	7	84	57	70,5	72	7	79	55	67	48	7	100	97	98,5	88
8	*	*	*	*	8	113	50	81,5	56	8	78	81	79,5	82	8	31	28	29,5	31	8	71	82	76,5	58
9	100	69	84,5	53	9	67	57	62	74	9	108	83	95,5	62	9	115	99	107	82	9	77	47	62	68
10	65	70	67,5	97	10	78	64	71	100	10	63	37	50	69	10	85	91	88	62	10	66	93	79,5	80
11	45	38	41,5	77	11	103	58	80,5	112	11	63	50	56,5	41	11	99	97	98	68	11	*	*	*	*
12	100	67	83,5	120	12	106	98	102	83	12	70	50	60	73	12	*	*	*	*	12	123	122	122,5	91
13	*	*	*	*	13	130	135	132,5	90	13	56	47	51,5	55	13	86	46	66	100	13	*	*	*	*
14	*	*	*	*	14	*	*	*	*	14	*	*	*	*	14	121	100	110,5	132	14	140	127	133,5	71
15	*	*	*	*	15	161	138	149,5	85	15	100	80	90	60	15	*	*	*	*	15	93	109	101	99
16	90	85	87,5	62	16	83	77	80	83	16	*	*	*	*	16	115	98	106,5	64	16	140	72	106	89
			70,063	77,125				89,900	87,200				67,192	69,769				83,964	73,214				97,038	83,615
Corr. d x h					Corr. d x h					Corr. d x h					Corr. d x h					Corr. d x h				
-0,003					0,2683					-0,153					0,6271					0,8196				
	DP (h)					DP (h)					DP (h)					DP (h)					DP (h)			
	21,484					21,841					21,518					24,705					23,186			
		DP (dm)					DP (dm)					DP (dm)					DP (dm)					DP (dm)		
	17,241					30,775					20,628					23,634					31,582			

BLOCO 6

Parcela 36					Parcela 46					Parcela 26					Parcela 56					Parcela 16				
n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h	n	d1	d2	média	h
1	120	120	120	120	1	108	127	117,5	94	1	76	57	66,5	75	1	145	110	127,5	150	1	93	69	81	55
2	137	119	128	130	2	64	40	52	65	2	45	36	40,5	77	2	87	82	84,5	80	2	*	*	*	*
3	*	*	*	*	3	107	83	95	95	3	56	58	57	68	3	59	45	52	78	3	*	*	*	*
4	*	*	*	*	4	*	*	*	*	4	62	59	60,5	66	4	91	46	68,5	59	4	57	52	54,5	52
5	90	51	70,5	54	5	118	126	122	80	5	113	105	109	136	5	94	86	90	62	5	*	*	*	*
6	94	102	98	75	6	77	105	91	90	6	118	132	125	100	6	101	94	97,5	105	6	*	*	*	*
7	115	116	115,5	100	7	155	134	144,5	82	7	161	140	150,5	141	7	82	103	92,5	89	7	43	45	44	71
8	120	135	127,5	123	8	133	137	135	73	8	112	73	92,5	115	8	107	77	92	122	8	94	94	94	82
9	200	200	200	158	9	102	69	85,5	55	9	75	77	76	95	9	64	71	67,5	77	9	78	68	73	68
10	134	164	149	105	10	*	*	*	*	10	*	*	*	*	10	92	96	94	109	10	75	61	68	70
11	160	180	170	150	11	62	39	50,5	64	11	64	72	68	94	11	84	76	80	70	11	*	*	*	*
12	71	80	75,5	68	12	85	67	76	76	12	61	38	49,5	50	12	*	*	*	*	12	92	73	82,5	61
13	148	126	137	78	13	158	92	125	80	13	66	62	64	56	13	*	*	*	*	13	126	139	132,5	86
14	93	87	90	110	14	102	121	111,5	98	14	*	*	*	*	14	83	102	92,5	74	14	110	120	115	98
15	152	126	139	94	15	50	67	58,5	83	15	*	*	*	*	15	71	155	113	71	15	*	*	*	*
16	54	54	54	49	16	120	110	115	110	16	95	100	97,5	57	16	88	67	77,5	50	16	*	*	*	*
			119,57	101,00				98,500	81,786				81,269	86,923				87,786	85,429				82,722	71,444
Corr. d x h			DP (h)	DP (dn)	Corr. d x h			DP (h)	DP (dn)	Corr. d x h			DP (h)	DP (dn)	Corr. d x h			DP (h)	DP (dn)	Corr. d x h			DP (h)	DP (dn)
0,83			33,615	39,903	0,4135			14,895	30,778	0,7476			29,803	31,984	0,6031			27,307	18,922	0,7008			15,001	27,967

APÊNDICE 2 - ANÁLISES DE VARIÂNCIA

Análises de Variância

Concentração foliar de potássio em *Ilex paraquariensis*: em g/Kg, para delineamento em blocos ao acaso, com parcelas subdivididas, com seis repetições.

Tratamentos		Blocos						Total	Média
Métodos	Saturações	I	II	III	IV	V	VI		
1. Digestão via úmida Nitroperclórica	1	9,125	7,200	6,550	7,450	9,250	7,000	46,575	7,763
	2	8,350	7,625	10,175	9,000	7,750	7,025	49,925	8,321
	3	10,100	7,500	6,825	6,525	8,325	6,025	45,300	7,550
	4	9,000	7,525	9,400	7,850	7,575	6,500	47,850	7,975
	5	9,125	8,300	8,425	8,975	8,225	6,425	49,475	8,246
Subtotal da parcela		45,700	38,150	41,375	39,800	41,125	32,975	239,125	7,971
2. Digestão via seca em porcelana	1	8,401	5,496	5,232	5,940	7,905	5,380	38,354	6,392
	2	7,167	6,356	9,196	7,695	6,649	5,715	42,778	7,130
	3	9,141	7,843	5,346	5,519	7,203	6,460	41,512	6,919
	4	8,368	6,251	8,420	6,410	7,158	5,305	41,912	6,985
	5	7,704	6,904	7,743	7,202	6,706	5,588	41,847	6,975
Subtotal da parcela		40,781	32,850	35,937	32,766	35,621	28,448	206,403	6,880
3. Digestão via seca em platina	1	8,447	5,702	4,806	4,995	5,269	4,887	34,106	5,684
	2	6,173	5,978	8,890	7,458	6,270	4,678	39,447	6,575
	3	8,431	7,370	4,717	5,830	6,620	5,660	38,628	6,438
	4	7,293	5,690	7,578	4,319	6,890	4,804	36,574	6,096
	5	8,683	6,503	6,223	7,324	6,475	4,668	39,876	6,646
Subtotal da parcela		39,027	31,243	32,214	29,926	31,524	24,697	188,631	6,288
4. Extração via úmida com HCl 1mol/L	1	9,220	6,956	5,960	6,894	8,452	6,440	43,922	7,320
	2	8,014	7,560	8,400	9,000	7,654	7,244	47,872	7,979
	3	9,868	8,540	6,720	6,610	8,212	7,348	47,298	7,883
	4	8,444	6,530	8,904	6,790	7,500	5,483	43,651	7,275
	5	8,450	7,500	7,184	8,480	8,024	5,486	45,124	7,521
Subtotal da parcela		43,996	37,086	37,168	37,774	39,842	32,001	227,867	7,596
5. Extração via úmida com HCl 0,33 mol/L	1	9,200	6,956	6,030	6,894	8,452	6,440	43,972	7,329
	2	8,014	7,560	8,760	9,000	7,654	7,244	48,232	8,039
	3	9,868	8,540	6,720	6,610	8,212	7,348	47,298	7,883
	4	8,708	7,136	8,996	7,306	7,978	6,020	46,144	7,691
	5	8,450	7,884	7,622	8,480	8,024	6,120	46,580	7,763
Subtotal da parcela		44,240	38,076	38,128	38,290	40,320	33,172	232,226	7,741
Total dos Blocos		213,744	177,405	184,822	178,556	188,432	151,293	1094,252	7,295

Soma das repetições dos fatores métodos e saturações (potássio)

Métodos	Saturações					Total
	1	2	3	4	5	
Dig. Úmida Perclórica	46,58	49,93	45,30	47,85	49,48	239,13
Dig. Seca Porcelana	38,35	42,78	41,51	41,91	41,85	206,40
Dig. Seca Platina	34,11	39,45	38,63	36,57	39,88	188,63
Extração HCl 1mol/L	43,92	47,87	47,30	43,65	45,12	227,87
Extração HCl 0,33 mol/L	43,97	48,23	47,30	46,14	46,58	232,23
Total	206,93	228,25	220,04	216,13	222,90	

Análise de variância de um delineamento em blocos ao acaso,
com tratamentos arranjados em parcelas subdivididas (Potássio)

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F Observado	F Requerido	
					5%	1%
Parcelas	29	142,19				
-Blocos	5	81,28	16,26	111,17	2,71	4,10
-Métodos	4	57,98	14,50	99,12	2,87	4,43
-Erro (a)	20	2,92	0,1462			
Subparcelas	149	249,57				
-Saturações	4	8,53	2,1314	2,24	2,47	3,56
-Int. Mét. x Sat	16	3,89	0,2433	0,26	1,75	2,22
Erro (b)	100	94,96	0,9496			
TOTAL	149	249,57				

Concentração foliar de Cálcio em *Ilex paraguariensis*, em g/Kg, para delineamento em blocos ao acaso, com parcelas subdivididas, com seis repetições.

Tratamentos		Blocos						Total	Média
Métodos	Saturações	I	II	III	IV	V	VI		
1. Digestão via úmida Nitroperclórica	1	8,10	8,60	9,20	9,50	7,60	8,60	51,60	8,60
	2	9,60	6,70	8,55	9,30	9,25	8,40	51,80	8,63
	3	8,10	9,80	9,45	9,60	8,55	7,60	53,10	8,85
	4	8,95	9,60	7,10	9,20	9,15	9,60	53,60	8,93
	5	9,10	8,60	9,25	8,70	9,15	9,80	54,60	9,10
Subtotal da parcela		43,85	43,30	43,55	46,30	43,70	44,00	264,70	8,82
2. Digestão via seca em porcelana	1	6,40	6,00	6,70	7,20	5,60	5,80	37,70	6,28
	2	6,10	5,00	5,20	5,60	6,60	6,00	34,50	5,75
	3	5,10	6,20	5,80	7,50	5,60	4,90	35,10	5,85
	4	6,20	6,40	4,90	5,90	5,50	6,50	35,40	5,90
	5	6,10	5,00	5,80	6,30	4,90	5,20	33,30	5,55
Subtotal da parcela		29,90	28,60	28,40	32,50	28,20	28,40	176,00	5,87
3. Digestão via seca em platina	1	6,40	5,70	5,20	5,00	5,40	5,00	32,70	5,45
	2	6,00	4,50	5,10	5,90	6,50	5,50	33,50	5,58
	3	4,60	6,20	4,90	7,20	5,00	4,60	32,50	5,42
	4	5,20	6,10	4,40	5,20	5,90	6,00	32,80	5,47
	5	6,40	5,30	6,00	4,40	5,40	5,50	33,00	5,50
Subtotal da parcela		28,60	27,80	25,60	27,70	28,20	26,60	164,50	5,48
4. Extração via úmida com HCl 1mol/L	1	8,70	8,45	8,80	9,75	7,50	9,10	52,30	8,72
	2	9,50	8,50	9,10	8,60	9,50	8,75	53,95	8,99
	3	8,10	9,25	9,10	9,20	8,45	7,25	51,35	8,56
	4	8,75	9,00	7,90	8,90	9,40	9,50	53,45	8,91
	5	8,45	8,40	9,75	7,40	8,10	9,50	51,60	8,60
Subtotal da parcela		43,50	43,60	44,65	43,85	42,95	44,10	262,65	8,76
5. Extração via úmida com HCl 0,33 mol/L	1	6,40	6,60	6,40	7,00	5,60	6,00	38,00	6,33
	2	7,00	6,00	6,40	7,00	6,80	6,40	39,60	6,60
	3	6,60	7,60	7,00	7,60	7,80	6,00	42,60	7,10
	4	6,00	7,00	5,60	7,80	6,40	6,80	39,60	6,60
	5	6,60	7,00	7,00	5,60	6,20	6,60	39,00	6,50
Subtotal da parcela		32,60	34,20	32,40	35,00	32,80	31,80	198,80	6,63
Total dos Blocos		178,45	177,50	174,60	185,35	175,85	174,90	1066,65	7,111

Soma das repetições dos fatores métodos e saturações (Cálcio)

Métodos	Saturações					Total
	1	2	3	4	5	
Dig. Úmida Perclórica	51,60	51,80	53,10	53,60	54,60	264,70
Dig. Seca Porcelana	37,70	34,50	35,10	35,40	33,30	176,00
Dig. Seca Platina	32,70	33,50	32,50	32,80	33,00	164,50
Extração HCl 1mol/L	52,30	53,95	51,35	53,45	51,60	262,65
Extração HCl 0,33 mol/L	38,00	39,60	42,60	39,60	39,00	198,80
Total	212,30	213,35	214,65	214,85	211,50	

Análise de variância de um delineamento em blocos ao acaso,
com tratamentos arranjados em parcelas subdivididas (Cálcio)

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F Observado	F Requerido	
					5%	1%
Parcelas	29	309,04				
-Blocos	5	3,20	0,64	3,34	2,71	4,10
-Métodos	4	302,01	75,50	394,49	2,87	4,43
-Erro (a)	20	3,83	0,19			
Subparcelas	149	371,94				
-Saturações	4	0,28	0,07	0,12	2,47	3,56
-Int. Mét. x Sat	16	5,43	0,34	0,59	1,75	2,22
Erro (b)	100	57,20	0,57			
TOTAL	149	371,94				

Concentração foliar de Magnésio em *Ilex paraguariensis*, em g/Kg, para delineamento em blocos ao acaso, com parcelas subdivididas, com seis repetições.

Tratamentos		Blocos						Total	Média
Métodos	Saturações	I	II	III	IV	V	VI		
1. Digestão via úmida Nitroperclórica	1	7,50	7,30	8,95	8,50	7,00	9,00	48,25	8,04
	2	7,60	5,60	7,20	8,40	8,40	8,35	45,55	7,59
	3	6,90	7,80	8,70	9,75	9,15	7,85	50,15	8,36
	4	8,10	8,05	6,85	7,95	8,90	9,45	49,30	8,22
	5	7,25	7,95	8,70	7,70	9,35	11,65	52,60	8,77
Subtotal da parcela		37,35	36,70	40,40	42,30	42,80	46,30	245,85	8,20
2. Digestão via seca em porcelana	1	7,50	7,60	9,90	8,90	7,80	9,10	50,80	8,47
	2	8,60	7,40	7,40	8,60	9,50	9,40	50,90	8,48
	3	7,40	8,70	9,30	11,20	9,80	8,80	55,20	9,20
	4	8,20	8,70	7,70	8,80	9,10	10,40	52,90	8,82
	5	8,20	8,50	8,00	9,30	9,20	11,00	54,20	9,03
Subtotal da parcela		39,90	40,90	42,30	46,80	45,40	48,70	264,00	8,80
3. Digestão via seca em platina	1	6,20	6,50	9,00	6,60	7,40	7,60	43,30	7,22
	2	6,90	6,00	5,90	7,70	7,90	7,30	41,70	6,95
	3	5,50	6,80	6,90	10,90	9,00	7,00	46,10	7,68
	4	7,10	6,60	5,50	5,80	8,80	9,40	43,20	7,20
	5	7,20	6,90	8,90	6,20	7,90	10,80	47,90	7,98
Subtotal da parcela		32,90	32,80	36,20	37,20	41,00	42,10	222,20	7,41
4. Extração via úmida com HCl 1mol/L	1	7,35	7,70	9,25	8,70	7,60	9,70	50,30	8,38
	2	9,45	7,60	7,80	8,30	9,50	9,35	52,00	8,67
	3	7,00	8,20	9,60	10,15	9,30	8,10	52,35	8,73
	4	8,25	7,95	7,70	8,55	9,55	9,60	51,60	8,60
	5	7,30	8,40	9,95	7,90	9,00	12,80	55,35	9,23
Subtotal da parcela		39,35	39,85	44,30	43,60	44,95	49,55	261,60	8,72
5. Extração via úmida com HCl 0,33 mol/L	1	8,80	8,80	9,60	9,20	8,60	10,00	55,00	9,17
	2	9,40	8,00	8,60	9,80	9,80	10,20	55,80	9,30
	3	8,40	9,40	10,00	11,20	10,60	9,40	59,00	9,83
	4	8,40	8,40	8,00	9,00	9,80	10,20	53,80	8,97
	5	8,60	9,00	10,00	8,60	10,20	12,00	58,40	9,73
Subtotal da parcela		43,60	43,60	46,20	47,80	49,00	51,80	282,00	9,40
Total dos Blocos		193,10	193,85	209,40	217,70	223,15	238,45	1275,65	8,504

Soma das repetições dos fatores métodos e saturações (Magnésio)

Métodos	Saturações					Total
	1	2	3	4	5	
Dig. Úmida Perclórica	48,25	45,55	50,15	49,30	52,60	245,85
Dig. Seca Porcelana	50,80	50,90	55,20	52,90	54,20	264,00
Dig. Seca Platina	43,30	41,70	46,10	43,20	47,90	222,20
Extração HCl 1mol/L	50,30	52,00	52,35	51,60	55,35	261,60
Extração HCl 0,33 mol/L	55,00	55,80	59,00	53,80	58,40	282,00
Total	247,65	245,95	262,80	250,80	268,45	

Análise de variância de um delineamento em blocos ao acaso,
com tratamentos arranjados em parcelas subdivididas (Magnésio)

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F Observado	F Requerido	
					5%	1%
Parcelas	29	132,06				
-Blocos	5	61,90	12,38	81,00	2,71	4,10
-Métodos	4	67,10	16,78	109,75	2,87	4,43
-Erro (a)	20	3,06	0,15			
Subparcelas	149	257,41				
-Saturações	4	13,17	3,29	3,03	2,47	3,56
-Int. Mét. x Sat	16	3,63	0,23	0,21	1,75	2,22
Erro (b)	100	108,55	1,09			
TOTAL	149	257,41				

Concentração foliar de Cobre em *Ilex paraguariensis*, em mg/Kg, para delineamento em blocos ao acaso, com parcelas subdivididas, com seis repetições.

Tratamentos		Blocos						Total	Média
Métodos	Saturações	I	II	III	IV	V	VI		
1. Digestão via úmida Nitroperclórica	1	8,50	8,50	10,00	9,00	9,00	9,50	54,50	9,08
	2	10,50	8,50	10,00	10,00	8,50	10,50	58,00	9,67
	3	11,00	10,00	9,50	9,50	10,50	9,50	60,00	10,00
	4	10,00	11,00	9,50	10,00	11,00	10,00	61,50	10,25
	5	10,00	11,50	10,00	10,50	10,00	11,50	63,50	10,58
Subtotal da parcela		50,00	49,50	49,00	49,00	49,00	51,00	297,50	9,92
2. Digestão via seca em porcelana	1	9,00	7,00	10,00	7,00	6,00	8,00	47,00	7,83
	2	8,00	8,00	7,00	8,00	7,00	8,00	46,00	7,67
	3	7,00	7,00	7,00	8,00	9,00	7,00	45,00	7,50
	4	7,00	7,00	7,00	9,00	7,00	6,00	43,00	7,17
	5	5,00	7,00	5,00	7,00	7,00	8,00	39,00	6,50
Subtotal da parcela		36,00	36,00	36,00	39,00	36,00	37,00	220,00	7,33
3. Digestão via seca em platina	1	8,00	6,00	8,00	6,00	8,00	7,00	43,00	7,17
	2	7,00	7,00	7,00	6,00	8,00	7,00	42,00	7,00
	3	6,00	6,00	7,00	7,00	8,00	7,00	41,00	6,83
	4	8,00	8,00	6,00	9,00	8,00	8,00	47,00	7,83
	5	8,00	8,00	6,00	7,00	7,00	8,00	44,00	7,33
Subtotal da parcela		37,00	35,00	34,00	35,00	39,00	37,00	217,00	7,23
4. Extração via úmida com HCl 1mol/L	1	10,00	9,00	10,50	9,00	9,00	10,50	58,00	9,67
	2	11,00	10,00	11,00	10,50	9,00	11,50	63,00	10,50
	3	12,00	12,00	10,54	9,50	11,00	10,00	65,04	10,84
	4	11,00	12,50	10,00	10,00	11,00	9,50	64,00	10,67
	5	10,50	10,00	10,00	10,50	9,00	12,00	62,00	10,33
Subtotal da parcela		54,50	53,50	52,04	49,50	49,00	53,50	312,04	10,40
5. Extração via úmida com HCl 0,33 mol/L	1	8,00	8,00	8,00	6,00	8,00	8,00	46,00	7,67
	2	8,00	10,00	8,00	8,00	6,00	8,00	48,00	8,00
	3	10,00	8,00	8,00	8,00	10,00	6,00	50,00	8,33
	4	10,00	12,00	10,00	8,00	8,00	6,00	54,00	9,00
	5	8,00	10,00	8,00	8,00	8,00	12,00	54,00	9,00
Subtotal da parcela		44,00	48,00	42,00	38,00	40,00	40,00	252,00	8,40
Total dos Blocos		221,50	222,00	213,04	210,50	213,00	218,50	1298,54	8,657

Soma das repetições dos fatores métodos e saturações (Cobre)

Métodos	Saturações					Total
	1	2	3	4	5	
Dig. Úmida Perclórica	54,50	58,00	60,00	61,50	63,50	297,50
Dig. Seca Porcelana	47,00	46,00	45,00	43,00	39,00	220,00
Dig. Seca Platina	43,00	42,00	41,00	47,00	44,00	217,00
Extração HCl 1mol/L	58,00	63,00	65,04	64,00	62,00	312,04
Extração HCl 0,33 mol/L	46,00	48,00	50,00	54,00	54,00	252,00
Total	248,50	257,00	261,04	269,50	262,50	

Análise de variância de um delineamento em blocos ao acaso,
com tratamentos arranjados em parcelas subdivididas (Cobre)

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F Observado	F Requerido	
					5%	1%
Parcelas	29	277,71				
-Blocos	5	4,78	0,96	1,02	2,71	4,10
-Métodos	4	254,23	63,56	67,98	2,87	4,43
-Erro (a)	20	18,70	0,93			
Subparcelas	149	425,72				
-Saturações	4	7,95	1,99	1,71	2,47	3,56
-Int. Mét. x Sat	16	23,60	1,48	1,27	1,75	2,22
Erro (b)	100	116,46	1,16			
TOTAL	149	425,72				

Concentração foliar de Zinco em *Ilex paraguariensis*, em mg/Kq, para delineamento em blocos ao acaso, com parcelas subdivididas, com seis repetições.

Tratamentos		Blocos						Total	Média
Métodos	Saturações	I	II	III	IV	V	VI		
1. Digestão via úmida Nitroperclórica	1	30,50	24,00	19,00	23,50	35,00	36,00	168,00	28,00
	2	37,50	28,00	37,50	24,50	28,50	39,00	195,00	32,50
	3	22,50	31,00	21,50	34,50	38,00	16,50	164,00	27,33
	4	62,00	33,00	31,00	35,50	35,50	25,50	222,50	37,08
	5	38,00	31,00	29,00	17,50	23,00	14,00	152,50	25,42
Subtotal da parcela		190,50	147,00	138,00	135,50	160,00	131,00	902,00	30,07
2. Digestão via seca em porcelana	1	25,00	15,00	10,00	13,00	28,00	28,00	119,00	19,83
	2	40,00	33,00	32,00	19,00	28,00	42,00	194,00	32,33
	3	21,00	24,00	10,00	36,00	36,00	13,00	140,00	23,33
	4	66,00	29,00	25,00	23,00	32,00	18,00	193,00	32,17
	5	32,00	23,00	22,00	13,50	18,00	19,00	127,50	21,25
Subtotal da parcela		184,00	124,00	99,00	104,50	142,00	120,00	773,50	25,78
3. Digestão via seca em platina	1	28,00	26,00	15,00	18,00	19,00	28,00	134,00	22,33
	2	35,00	36,00	36,00	18,00	30,00	35,00	190,00	31,67
	3	22,00	28,00	12,00	34,00	35,00	16,00	147,00	24,50
	4	56,00	32,00	29,00	20,00	32,00	20,00	189,00	31,50
	5	37,00	30,00	26,00	15,00	22,00	12,00	142,00	23,67
Subtotal da parcela		178,00	152,00	118,00	105,00	138,00	111,00	802,00	26,73
4. Extração via úmida com HCl 1mol/L	1	33,50	29,50	22,00	24,50	40,00	40,50	190,00	31,67
	2	47,00	43,50	44,50	29,00	34,50	44,50	243,00	40,50
	3	29,00	33,50	18,50	38,00	42,50	19,50	181,00	30,17
	4	60,00	37,00	37,50	36,00	39,50	26,00	236,00	39,33
	5	40,50	37,00	36,00	20,00	28,00	16,50	178,00	29,67
Subtotal da parcela		210,00	180,50	158,50	147,50	184,50	147,00	1028,00	34,27
5. Extração via úmida com HCl 0,33 mol/L	1	30,00	30,00	26,00	24,00	40,00	38,00	188,00	31,33
	2	46,00	44,00	42,00	30,00	34,00	46,00	242,00	40,33
	3	32,00	34,00	20,00	38,00	44,00	20,00	188,00	31,33
	4	64,00	36,00	36,00	36,00	40,00	26,00	238,00	39,67
	5	42,00	36,00	36,00	20,00	28,00	20,00	182,00	30,33
Subtotal da parcela		214,00	180,00	160,00	148,00	186,00	150,00	1038,00	34,60
Total dos Blocos		976,50	783,50	673,50	640,50	810,50	659,00	4543,50	30,290

Soma das repetições dos fatores métodos e saturações (Zinco)

Métodos	Saturações					Total
	1	2	3	4	5	
Dig. Úmida Perclórica	168,00	195,00	164,00	222,50	152,50	902,00
Dig. Seca Porcelana	119,00	194,00	140,00	193,00	127,50	773,50
Dig. Seca Platina	134,00	190,00	147,00	189,00	142,00	802,00
Extração HCl 1mol/L	190,00	243,00	181,00	236,00	178,00	1028,00
Extração HCl 0,33 mol/L	188,00	242,00	188,00	238,00	182,00	1038,00
Total	799,00	1064,00	820,00	1078,50	782,00	

Análise de variância de um delineamento em blocos ao acaso,
com tratamentos arranjados em parcelas subdivididas (Zinco)

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F Observado	F Requerido	
					5%	1%
Parcelas	29	5514,94				
-Blocos	5	3275,72	655,14	60,32	2,71	4,10
-Métodos	4	2021,99	505,50	46,54	2,87	4,43
-Erro (a)	20	217,23	10,86			
Subparcelas	149	16567,14				
-Saturações	4	2963,49	740,87	9,36	2,47	3,56
-Int. Mét. x Sat	16	170,19	10,64	0,13	1,75	2,22
Erro (b)	100	7918,52	79,19			
TOTAL	149	16567,14				

Concentração foliar de Ferro em *Ilex paraguariensis*, em mg/Kg, para delineamento em blocos ao acaso, com parcelas subdivididas, com seis repetições.

Tratamentos		Blocos						Total	Média
Métodos	Saturações	I	II	III	IV	V	VI		
1. Digestão via úmida Nitroperclórica	1	63,50	63,50	65,00	62,00	67,50	64,00	385,50	64,25
	2	62,50	72,50	64,50	52,50	60,00	62,50	374,50	62,42
	3	68,00	75,00	85,00	76,00	76,00	83,00	463,00	77,17
	4	69,00	72,50	78,00	73,50	67,00	61,50	421,50	70,25
	5	58,00	66,00	82,50	59,00	71,50	70,50	407,50	67,92
Subtotal da parcela		321,00	349,50	375,00	323,00	342,00	341,50	2052,00	68,40
2. Digestão via seca em porcelana	1	48,00	48,00	54,00	64,00	60,00	47,00	321,00	53,50
	2	60,00	68,00	70,00	62,00	45,00	52,00	357,00	59,50
	3	48,00	54,00	68,00	50,00	54,00	55,00	329,00	54,83
	4	51,00	50,00	54,00	53,00	48,00	50,00	306,00	51,00
	5	52,00	62,00	77,00	75,00	54,00	54,00	374,00	62,33
Subtotal da parcela		259,00	282,00	323,00	304,00	261,00	258,00	1687,00	56,23
3. Digestão via seca em platina	1	58,00	48,00	51,00	41,00	49,00	44,00	291,00	48,50
	2	41,00	48,00	57,00	50,00	41,00	50,00	287,00	47,83
	3	47,00	53,00	50,00	54,00	48,00	55,00	307,00	51,17
	4	43,00	46,00	41,00	63,00	62,00	37,00	292,00	48,67
	5	40,00	63,00	67,00	73,00	49,00	52,00	344,00	57,33
Subtotal da parcela		229,00	258,00	266,00	281,00	249,00	238,00	1521,00	50,70
4. Extração via úmida com HCl 1mol/L	1	41,00	45,50	56,50	42,50	35,50	40,00	261,00	43,50
	2	35,50	45,50	49,00	41,00	30,50	38,00	239,50	39,92
	3	54,00	52,00	42,50	45,00	41,50	40,50	275,50	45,92
	4	45,00	41,50	47,50	43,50	41,50	35,00	254,00	42,33
	5	36,00	44,50	48,50	34,50	41,50	41,50	246,50	41,08
Subtotal da parcela		211,50	229,00	244,00	206,50	190,50	195,00	1276,50	42,55
5. Extração via úmida com HCl 0,33 mol/L	1	40,00	36,00	46,00	50,00	42,00	54,00	268,00	44,67
	2	40,00	48,00	46,00	38,00	38,00	42,00	252,00	42,00
	3	52,00	64,00	52,00	52,00	46,00	58,00	324,00	54,00
	4	30,00	46,00	66,00	60,00	60,00	58,00	318,00	53,00
	5	62,00	68,00	60,00	32,00	50,00	52,00	324,00	54,00
Subtotal da parcela		224,00	262,00	270,00	232,00	236,00	262,00	1486,00	49,53
Total dos Blocos		1244,50	1380,50	1478,00	1346,50	1278,50	1294,50	8022,50	53,483

Soma das repetições dos fatores métodos e saturações (Ferro)

Métodos	Saturações					Total
	1	2	3	4	5	
Dig. Úmida Perclórica	385,50	374,50	463,00	421,50	407,50	2052,00
Dig. Seca Porcelana	321,00	357,00	329,00	306,00	374,00	1687,00
Dig. Seca Platina	291,00	287,00	307,00	292,00	344,00	1521,00
Extração HCl 1mol/L	261,00	239,50	275,50	254,00	246,50	1276,50
Extração HCl 0,33 mol/L	268,00	252,00	324,00	318,00	324,00	1486,00
Total	1526,50	1510,00	1698,50	1591,50	1696,00	

Análise de variância de um delineamento em blocos ao acaso,
com tratamentos arranjados em parcelas subdivididas (Ferro)

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F Observado	F Requerido	
					5%	1%
Parcelas	29	13466,81				
-Blocos	5	1425,93	285,19	6,69	2,71	4,10
-Métodos	4	11188,70	2797,17	65,65	2,87	4,43
-Erro (a)	20	852,18	42,61			
Subparcelas	149	21213,21				
-Saturações	4	1079,72	269,93	5,25	2,47	3,56
-Int. Mét. x Sat	16	1520,50	95,03	1,85	1,75	2,22
Erro (b)	100	5146,18	51,46			
TOTAL	149	21213,21				

Concentração foliar de Manganês em *Ilex paraguariensis*, em mg/Kg, para delineamento em blocos ao acaso, com parcelas subdivididas, com seis repetições.

Tratamentos		Blocos						Total	Média
Métodos	Saturações	I	II	III	IV	V	VI		
1. Digestão via úmida Nitroperclórica	1	800,00	787,50	906,50	655,00	1552,50	540,00	5241,50	873,58
	2	1426,50	650,00	900,00	620,00	744,00	1539,00	5879,50	979,92
	3	722,00	1533,00	1440,00	1113,00	1057,50	800,00	6665,50	1110,92
	4	1401,00	1440,00	768,00	468,50	950,00	859,50	5887,00	981,17
	5	1137,00	1158,00	873,00	810,00	804,00	632,50	5414,50	902,42
Subtotal da parcela		5486,50	5568,50	4887,50	3666,50	5108,00	4371,00	29088,00	969,60
2. Digestão via seca em porcelana	1	1185,00	1101,00	1211,00	791,00	1355,00	690,00	6333,00	1055,50
	2	1314,00	962,00	1124,00	752,00	879,00	1521,00	6552,00	1092,00
	3	740,00	1441,00	1342,00	1052,00	986,00	824,00	6385,00	1064,17
	4	1290,00	1360,00	900,00	496,00	932,00	833,00	5811,00	968,50
	5	1036,00	1074,00	818,00	920,00	752,00	450,00	5050,00	841,67
Subtotal da parcela		5565,00	5938,00	5395,00	4011,00	4904,00	4318,00	30131,00	1004,37
3. Digestão via seca em platina	1	1064,00	912,00	1122,00	640,00	717,00	580,00	5035,00	839,17
	2	1081,00	715,00	929,00	648,00	750,00	1308,00	5431,00	905,17
	3	645,00	1233,00	1114,00	1050,00	868,00	723,00	5633,00	938,83
	4	1142,00	1147,00	761,00	316,00	798,00	720,00	4884,00	814,00
	5	1048,00	962,00	785,00	724,00	796,00	318,00	4633,00	772,17
Subtotal da parcela		4980,00	4969,00	4711,00	3378,00	3929,00	3649,00	25616,00	853,87
4. Extração via úmida com HCl 1mol/L	1	1279,00	1046,00	1160,00	842,00	1348,00	694,50	6369,50	1061,58
	2	1440,00	1008,00	1165,00	745,00	873,00	1585,00	6816,00	1136,00
	3	710,00	1379,00	1525,00	1084,50	962,00	874,00	6534,50	1089,08
	4	1465,00	1445,00	974,00	660,00	920,00	840,00	6304,00	1050,67
	5	1046,50	1146,50	976,00	817,50	865,00	401,50	5253,00	875,50
Subtotal da parcela		5940,50	6024,50	5800,00	4149,00	4968,00	4395,00	31277,00	1042,57
5. Extração via úmida com HCl 0,33 mol/L	1	1374,00	1162,00	1200,00	960,00	1488,00	860,00	7044,00	1174,00
	2	1496,00	1160,00	1166,00	932,00	1084,00	1696,00	7534,00	1255,67
	3	924,00	1608,00	1536,00	1272,00	1196,00	1020,00	7556,00	1259,33
	4	1492,00	1484,00	1060,00	614,00	1116,00	1008,00	6774,00	1129,00
	5	1220,00	1258,00	1098,00	1008,00	1030,00	508,00	6122,00	1020,33
Subtotal da parcela		6506,00	6672,00	6060,00	4786,00	5914,00	5092,00	35030,00	1167,67
Total dos Blocos		28478,00	29172,00	26853,50	19990,50	24823,00	21825,00	151142,00	1007,613

Soma das repetições dos fatores métodos e saturações (Manganês)

Métodos	Saturações					Total
	1	2	3	4	5	
Dig. Úmida Perclórica	5241,50	5879,50	6665,50	5887,00	5414,50	29088,00
Dig. Seca Porcelana	6333,00	6552,00	6385,00	5811,00	5050,00	30131,00
Dig. Seca Platina	5035,00	5431,00	5633,00	4884,00	4633,00	25616,00
Extração HCl 1mol/L	6369,50	6816,00	6534,50	6304,00	5253,00	31277,00
Extração HCl 0,33 mol/L	7044,00	7534,00	7556,00	6774,00	6122,00	35030,00
Total	30023,00	32212,50	32774,00	29660,00	26472,50	

Análise de variância de um delineamento em blocos ao acaso,
com tratamentos arranjos em parcelas subdivididas (Manganês)

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F Observado	F Requerido	
					5%	1%
Parcelas	29	4390483,07				
-Blocos	5	2717088,55	543417,71	94,16	2,71	4,10
-Métodos	4	1557971,91	389492,98	67,49	2,87	4,43
-Erro (a)	20	115422,61	5771,13			
Subparcelas	149	13236113,07				
-Saturações	4	829626,16	207406,54	2,66	2,47	3,56
-Int. Mét. x Sat	16	205517,59	12844,85	0,16	1,75	2,22
Erro (b)	100	7810486,25	78104,86			
TOTAL	149	13236113,07				

Concentração foliar de Alumínio em *Ilex paraguariensis*, em mg/Kg, para delineamento em blocos ao acaso, com parcelas subdivididas, com seis repetições.

Tratamentos		Blocos						Total	Média
Métodos	Saturações	I	II	III	IV	V	VI		
1. Digestão via úmida Nitroperclórica	1	350,00	415,00	560,00	575,00	565,00	545,00	3010,00	501,67
	2	515,00	525,00	545,00	545,00	465,00	465,00	3060,00	510,00
	3	400,00	605,00	535,00	420,00	580,00	530,00	3070,00	511,67
	4	480,00	480,00	430,00	395,00	570,00	575,00	2930,00	488,33
	5	530,00	525,00	430,00	480,00	495,00	325,00	2785,00	464,17
Subtotal da parcela		2275,00	2550,00	2500,00	2415,00	2675,00	2440,00	14855,00	495,17
2. Digestão via seca em porcelana	1	410,00	380,00	560,00	510,00	530,00	450,00	2840,00	473,33
	2	440,00	440,00	450,00	500,00	430,00	430,00	2690,00	448,33
	3	340,00	530,00	520,00	420,00	560,00	520,00	2890,00	481,67
	4	460,00	460,00	350,00	360,00	450,00	480,00	2560,00	426,67
	5	460,00	470,00	430,00	410,00	390,00	280,00	2440,00	406,67
Subtotal da parcela		2110,00	2280,00	2310,00	2200,00	2360,00	2160,00	13420,00	447,33
3. Digestão via seca em platina	1	410,00	330,00	540,00	440,00	450,00	420,00	2590,00	431,67
	2	380,00	400,00	420,00	460,00	420,00	400,00	2480,00	413,33
	3	310,00	500,00	390,00	380,00	460,00	400,00	2440,00	406,67
	4	400,00	400,00	300,00	270,00	410,00	420,00	2200,00	366,67
	5	410,00	400,00	350,00	470,00	370,00	280,00	2280,00	380,00
Subtotal da parcela		1910,00	2030,00	2000,00	2020,00	2110,00	1920,00	11990,00	399,67
4. Extração via úmida com HCl 1mol/L	1	420,00	350,00	530,00	480,00	500,00	475,00	2755,00	459,17
	2	465,00	405,00	410,00	465,00	415,00	430,00	2590,00	431,67
	3	340,00	515,00	440,00	355,00	490,00	450,00	2590,00	431,67
	4	420,00	400,00	300,00	395,00	415,00	475,00	2405,00	400,83
	5	470,00	440,00	385,00	400,00	420,00	270,00	2385,00	397,50
Subtotal da parcela		2115,00	2110,00	2065,00	2095,00	2240,00	2100,00	12725,00	424,17
5. Extração via úmida com HCl 0,33 mol/L	1	420,00	400,00	520,00	500,00	480,00	440,00	2760,00	460,00
	2	460,00	420,00	420,00	480,00	440,00	440,00	2660,00	443,33
	3	380,00	480,00	460,00	400,00	520,00	460,00	2700,00	450,00
	4	440,00	420,00	380,00	360,00	440,00	460,00	2500,00	416,67
	5	460,00	440,00	400,00	420,00	440,00	360,00	2520,00	420,00
Subtotal da parcela		2160,00	2160,00	2180,00	2160,00	2320,00	2160,00	13140,00	438,00
Total dos Blocos		10570,00	11130,00	11055,00	10890,00	11705,00	10780,00	66130,00	440,867

Soma das repetições dos fatores métodos e saturações (Alumínio)

Métodos	Saturações					Total
	1	2	3	4	5	
Dig. Úmida Perclórica	3010,00	3060,00	3070,00	2930,00	2785,00	14855,00
Dig. Seca Porcelana	2840,00	2690,00	2890,00	2560,00	2440,00	13420,00
Dig. Seca Platina	2590,00	2480,00	2440,00	2200,00	2280,00	11990,00
Extração HCl 1mol/L	2755,00	2590,00	2590,00	2405,00	2385,00	12725,00
Extração HCl 0,33 mol/L	2760,00	2660,00	2700,00	2500,00	2520,00	13140,00
Total	13955,00	13480,00	13690,00	12595,00	12410,00	

Análise de variância de um delineamento em blocos ao acaso,
com tratamentos arranjados em parcelas subdivididas (Alumínio)

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F Observado	F Requerido	
					5%	1%
Parcelas	29	190017,33				
-Blocos	5	30381,33	6076,27	11,70	2,71	4,10
-Métodos	4	149245,67	37311,42	71,82	2,87	4,43
-Erro (a)	20	10390,33	519,52			
Subparcelas	149	690687,33				
-Saturações	4	62509,00	15627,25	3,66	2,47	3,56
-Int. Mét. x Sat	16	10949,33	684,33	0,16	1,75	2,22
Erro (b)	100	427211,67	4272,12			
TOTAL	149	690687,33				

APÊNDICE 3 - TUKEY - COMPARAÇÃO DE MÉDIAS

Tukey - comparação de médias

K Comparação entre médias de métodos (fator A)						Médias	
	Nitrop.	Porc.	Plat.	HCl 1M	HCl 1M+d	Ni	7,971 a
	7,971	6,880	6,288	7,596	7,741	1M	7,741 ab
						1M+d	7,596 b
						Po	6,880 c
						Pl	6,288 d

$$q_{0,05(5;20)} \Delta = 0,295$$

K Comparação entre médias de saturação (fator B)						Médias	
	m1	m2	m3	m4	m5	2	7,608 a
	6,898	7,608	7,335	7,204	7,430	5	7,430 ab
						3	7,335 ab
						4	7,204 ab
						1	6,898 b

$$q_{0,05(5;100)} \Delta = 0,701$$

K Comparação entre médias de tratamentos em fator B, para um mesmo nível do fator A							
	Nitrop.	Porc.	Plat.	HCl 1M	HCl 1M+d		
	2 - 8,321 a	1 - 7,130 a	1 - 6,684 a	2 - 7,979 a	2 - 8,039 a		
	5 - 8,246 a	4 - 6,985 a	5 - 6,646 a	3 - 7,883 a	3 - 7,883 a		
	4 - 7,975 a	5 - 6,975 a	2 - 6,575 a	5 - 7,521 a	5 - 7,763 a		
	1 - 7,763 a	3 - 6,919 a	3 - 6,438 a	1 - 7,320 a	4 - 7,691 a		
	3 - 7,550 a	2 - 6,392 a	4 - 6,096 a	4 - 7,275 a	1 - 7,329 a		

$$q_{0,05(5;100)} \Delta = 1,567$$

K Comparação entre médias de tratamentos em fator A, para um mesmo nível do fator B							
	1	2	3	4	5		
	Ni - 7,763 a	Ni - 8,321 a	1M+d - 7,883 a	Ni - 7,975 a	Ni - 8,246 a		
	1M+d - 7,329 a	1M+d - 8,039 a	1M - 7,883 a	1M+d - 7,691 a	1M+d - 7,763 ab		
	1M - 7,320 a	1M - 7,979 ab	Ni - 7,551 ab	1M - 7,275 ab	1M - 7,521 ab		
	Po - 6,392 ab	Po - 7,130 ab	Po - 6,919 ab	Po - 6,986 ab	Po - 6,975 ab		
	Pl - 5,684 b	Pl - 6,575 b	Pl - 6,438 b	Pl - 6,096 b	Pl - 6,646 b		

$$q_{0,05(5;100)} \Delta = 1,425$$

Ni = Digestão via úmida nitro-perclórica
 Po = Digestão via seca em cadinhos de porcelana
 Pl = Digestão via seca em cadinhos de platina
 1M = Extração em HCl 1mol/L
 1M+d = Extração em HCl 1mol/L+d (diluição 1:3)

Ca Comparação entre médias de métodos (fator A)						Médias	
	Nitrop.	Porc.	Plat.	HCl 1M	HCl 1M+d	Ni	8,823 a
	8,823	5,867	5,483	8,755	6,627	1M	8,755 a
						1M+d	6,627 b
						Po	5,687 c
						Pl	5,483 c

$$q_{0,05(5;20)} \Delta = 0,338$$

Ca Comparação entre médias de saturação (fator B)						Médias	
	m1	m2	m3	m4	m5	4	7,162 a
	7,077	7,112	7,155	7,162	7,050	3	7,155 a
						2	7,112 a
						1	7,077 a
						5	7,050 a

$$q_{0,05(5;100)} \Delta = 0,544$$

Ca Comparação entre médias de tratamentos em fator B, para um mesmo nível do fator A							
	Nitrop.	Porc.	Plat.	HCl 1M	HCl 1M+d		
	5 - 9,10 a	1 - 6,28 a	2 - 5,58 a	2 - 8,99 a	3 - 7,10 a		
	4 - 8,93 a	4 - 5,90 a	5 - 5,50 a	4 - 8,91 a	2 - 6,60 a		
	3 - 8,85 a	3 - 5,85 a	4 - 5,47 a	1 - 8,72 a	4 - 6,60 a		
	2 - 8,63 a	2 - 5,75 a	1 - 5,45 a	5 - 8,60 a	5 - 6,50 a		
	1 - 8,60 a	5 - 5,55 a	3 - 5,42 a	3 - 8,56 a	1 - 6,33 a		

$$q_{0,05(5;100)} \Delta = 1,216$$

Ca Comparação entre médias de tratamentos em fator A, para um mesmo nível do fator B							
	1	2	3	4	5		
	1M - 8,72 a	1M - 8,99 a	Ni - 8,85 a	Ni - 8,93 a	1M - 8,60 a		
	Ni - 8,60 a	Ni - 8,63 a	1M - 8,56 a	1M - 8,91 a	Ni - 8,60 a		
	1M+d - 6,33 b	1M+d - 6,60 b	1M+d - 7,10 b	1M+d - 6,60 b	1M+d - 6,50 b		
	Pl - 6,28 b	Po - 5,75 b	Po - 5,85 c	Po - 5,90 b	Po - 5,55 b		
	Po - 5,45 b	Pl - 5,58 b	Pl - 5,42 c	Pl - 5,47 b	Pl - 5,50 b		

$$q_{0,05(5;100)} \Delta = 1,130$$

Mg						Comparação entre médias de métodos (fator A)			Médias			q 0,05 (5;20) 4,23	$\Delta = 0,302$																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Nitrop.						Porc.								Plat.						HCl 1M						HCl 1M+d						1M+d						Po						Ni						PI																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
8,195						8,800								7,407						8,720						9,400						9,400						8,800						8,720						8,195						7,407																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															

Zn Comparação entre médias de métodos (fator A)						Médias	
Nitrop.	Porc.	Plat.	HCl 1M	HCl 1M+d		1M+d	34,60 a
30,07	25,78	26,73	34,27	34,60		1M	34,27 a
						Ni	30,07 b
						PI	26,73 c
						Po	25,78 c

$$q_{0,05(5;20)} \Delta = 2,545$$

Zn Comparação entre médias de saturação (fator B)						Médias	
m1	m2	m3	m4	m5		4	35,95 a
26,63	35,47	27,33	35,95	26,07		2	35,47 a
						3	27,33 ab
						1	26,63 b
						5	26,07 b

$$q_{0,05(5;100)} \Delta = 6,401$$

Zn Comparação entre médias de tratamentos em fator B, para um mesmo nível do fator A							
Nitrop.	Porc.	Plat.	HCl 1M	HCl 1M+d			
4 - 37,08 a	2 - 32,33 a	2 - 31,67 a	2 - 40,50 a	2 - 40,33 a			
2 - 32,50 a	4 - 32,17 a	4 - 31,50 a	4 - 39,33 a	4 - 39,67 a			
1 - 28,00 a	3 - 23,33 a	3 - 24,50 a	1 - 31,67 a	3 - 31,33 a			
3 - 27,33 a	5 - 21,25 a	5 - 23,67 a	3 - 30,17 a	1 - 31,33 a			
5 - 25,42 a	1 - 19,83 a	1 - 22,33 a	5 - 29,67 a	5 - 30,33 a			

$$q_{0,05(5;100)} \Delta = 14,313$$

Zn Comparação entre médias de tratamentos em fator A, para um mesmo nível do fator B							
1	2	3	4	5			
1M - 31,67 a	1M - 40,50 a	1M+d - 31,33 a	1M+d - 39,67 a	1M+d - 30,33 a			
1M+d - 31,33 a	1M+d - 40,33 a	1M - 30,17 a	1M - 39,33 a	1M - 29,67 a			
Ni - 28,00 a	Ni - 32,50 a	Ni - 27,33 a	Ni - 37,08 a	Ni - 25,42 a			
PI - 22,33 a	Po - 32,33 a	PI - 24,50 a	Po - 32,17 a	PI - 23,67 a			
Po - 19,83 a	PI - 31,67 a	Po - 23,33 a	PI - 31,50 a	Po - 21,25 a			

$$q_{0,05(5;100)} \Delta = 12,954$$

Cu Comparação entre médias de métodos (fator A)						Médias	
Nitrop.	Porc.	Plat.	HCl 1M	HCl 1M+d		1M	10,401 a
9,917	7,333	7,233	10,401	8,400		Ni	9,917 a
						1M+d	8,400 b
						Po	7,333 c
						PI	7,233 c

$$q_{0,05(5;20)} \Delta = 0,747$$

Cu Comparação entre médias de saturação (fator B)						Médias	
m1	m2	m3	m4	m5		4	8,983 a
8,283	8,567	8,701	8,983	8,750		5	8,750 a
						3	8,701 a
						2	8,567 a
						1	8,283 a

$$q_{0,05(5;100)} \Delta = 0,776$$

Cu Comparação entre médias de tratamentos em fator B, para um mesmo nível do fator A							
Nitrop.	Porc.	Plat.	HCl 1M	HCl 1M+d			
5 - 10,58 a	1 - 7,83 a	4 - 7,83 a	3 - 10,84 a	4 - 9,00 a			
4 - 10,25 a	2 - 7,67 a	5 - 7,33 a	4 - 10,67 a	5 - 9,00 a			
3 - 10,00 a	3 - 7,50 a	1 - 7,17 a	2 - 10,50 a	3 - 8,33 a			
2 - 9,67 a	4 - 7,17 a	2 - 7,00 a	5 - 10,33 a	2 - 8,00 a			
1 - 9,08 a	5 - 6,50 a	3 - 6,83 a	1 - 9,67 a	1 - 7,67 a			

$$q_{0,05(5;100)} \Delta = 1,736$$

Cu Comparação entre médias de tratamentos em fator A, para um mesmo nível do fator B							
1	2	3	4	5			
1M - 9,67 a	1M - 10,50 a	1M - 10,84 a	1M - 10,67 a	Ni - 10,58 a			
Ni - 9,08 ab	Ni - 9,67 ab	Ni - 10,00 ab	Ni - 10,25 a	1M - 10,33 a			
Po - 7,83 bc	1M+d - 8,00 bc	1M+d - 8,33 bc	1M+d - 9,00 ab	1M+d - 9,00 ab			
1M+d - 7,67 bc	Po - 7,67 c	Po - 7,50 c	PI - 7,83 bc	PI - 7,33 bc			
PI - 7,17 c	PI - 7,00 c	PI - 6,83 c	Po - 7,17 c	Po - 6,50 c			

$$q_{0,05(5;100)} \Delta = 1,693$$

Fe						Médias			q 0,05 (5;20) 4,23	$\Delta = 5,041$
Comparação entre médias de métodos (fator A)										
Nitrop. 68,400	Porc. 56,233	Plat. 50,700	HCl 1M 42,550	HCl 1M+d 49,533	Ni					
					Po					
					Pl					
					1M+d 42,550					
						1M				
Fe						Médias			q 0,05 (5;100) 3,94	$\Delta = 5,160$
Comparação entre médias de saturação (fator B)										
m1 50,883	m2 50,333	m3 56,61667	m4 53,050	m5 56,533	3					
					5					
					4					
					1					
						2				
Fe						Comparação entre médias de tratamentos em fator B, para um mesmo nível do fator A			q 0,05 (5;100) 3,94	$\Delta = 11,539$
Nitrop. 3 - 77,17 a 4 - 70,25 ab 5 - 67,92 ab 1 - 64,25 b 2 - 62,42 b	Porc. 5 - 62,33 a 2 - 59,50 a 3 - 54,83 a 1 - 53,50 a 4 - 51,00 a	Plat. 5 - 57,33 a 3 - 51,17 a 4 - 48,67 a 1 - 48,50 a 2 - 47,83 a	HCl 1M 3 - 45,92 a 1 - 43,50 a 4 - 42,33 a 5 - 41,08 a 2 - 39,92 a	HCl 1M+d 5 - 54,00 a 3 - 54,00 a 4 - 53,00 ab 1 - 44,67 ab 2 - 42,00 b						
Fe						Comparação entre médias de tratamentos em fator A, para um mesmo nível do fator B			q 0,05 (5;100) 119,980 3,92	$\Delta = 11,281$
1 Ni - 64,25 a Po - 53,50 ab Pl - 48,50 b 1M+d - 44,67 b 1M - 43,50 b	2 Ni - 62,42 a Po - 59,50 a Pl - 47,83 b 1M+d - 42,00 b 1M - 39,92 b	3 Ni - 77,17 a PO - 54,83 b 1M+d - 54,00 b Pl - 51,17 b 1M - 45,92 b	4 Ni - 70,25 a 1M+d - 53,00 b Po - 51,00 b Pl - 48,67 b 1M - 42,33 b	5 Ni - 67,92 a Po - 62,33 ab Pl - 57,33 ab 1M+d - 54,00 b 1M - 41,08 c						
						Médias			q 0,05 (5;20) 4,23	$\Delta = 18,251$
Al	Nitrop. 495,17	Porc. 447,33	Plat. 399,67	HCl conc. 424,17	HCl dil. 438,00	Ni				
						Po				
						1M+d				
						1M				
						Pl				
Al						Médias			q 0,05 (5;100) 3,94	$\Delta = 46,034$
m1 465,17	m2 449,33	m3 456,33	m4 419,83	m5 413,67	1					
					3					
					2					
					4					
						5				
Al						Comparação entre médias de tratamentos em fator B, para um mesmo nível do fator A			q 0,05 (5;100) 3,94	$\Delta = 102,935$
Nitrop. 3 - 511,67 a 2 - 510,00 a 1 - 501,67 a 4 - 488,33 a 5 - 464,17 a	Porc. 3 - 481,67 a 1 - 473,33 a 2 - 448,33 a 4 - 426,67 a 5 - 406,67 a	Plat. 1 - 431,67 a 2 - 413,33 a 3 - 406,67 a 5 - 480,00 a 4 - 366,67 a	HCl 1M 1 - 459,17 a 3 - 431,67 a 2 - 431,67 a 4 - 400,83 a 5 - 397,50 a	HCl 1M+d 1 - 460,00 a 3 - 450,00 a 2 - 443,33 a 5 - 420,00 a 4 - 416,67 a						
Al						Comparação entre médias de tratamentos em fator A, para um mesmo nível do fator B			q 0,05 (5;100) 106,317 3,92	$\Delta = 93,149$
1 Ni - 501,67 a Po - 473,33 a 1M+d - 460,00 a 1M - 459,17 a Pl - 431,67 a	2 Ni - 510,00 a Po - 448,33 ab 1M+d - 443,33 ab 1M - 431,67 ab Pl - 413,33 b	3 Ni - 511,67 a Po - 481,67 ab 1M+d - 450,00 ab 1M - 431,67 ab Pl - 406,67 b	4 Ni - 488,33 a Po - 426,67 ab 1M+d - 416,67 ab 1M - 400,83 ab Pl - 366,67 b	5 Ni - 464,17 a 1M+d - 420,00 a Po - 406,67 a 1M - 397,50 a Pl - 380,00 a						

**APÊNDICE 4 - PROPORCIONALIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO DOS
ELEMENTOS EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA EMPREGADA**

Proporcionalidade de solubilização dos elementos em função da metodologia empregada

Métodos: digestão nitro-perclórica (Ni); digestão em cadinhos de porcelana (Po); digestão em cadinhos de platina (Pl); extração em HCl 1mol/L (1M) e extração em HCl 1mol/L+d (1M+d); tendo como referencial a máxima determinação alcançada (100%).

Elementos	Métodos				
	Ni	Po	Pl	1M	1M+d
	%				
Ca	100,00	64,45	62,14	99,23	75,11
K	100,00	86,31	78,88	95,29	97,11
Mg	87,18	93,62	78,80	92,76	100,00
Mn	83,04	86,02	73,13	89,29	100,00
Cu	95,35	70,50	69,54	100,00	80,76
Zn	86,90	74,52	77,26	99,04	100,00
Fe	100,00	82,21	74,12	62,21	72,42
Al	100,00	90,34	80,71	85,66	88,45

**APÊNDICE 5 – VALORES DE CONCENTRAÇÃO NOS TECIDOS FOLIARES
EM FUNÇÃO DA METODOLOGIA DE DIGESTÃO/EXTRAÇÃO**

Concentrações; coeficientes de variação entre ent métodos e entre amostras

Amostra	Potássio					DP	CV
	Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr HCl 1mol/L	Extr HCl 1mol/L+d		
11	9,125	8,401	8,447	9,220	9,200	0,42	4,69
12	7,200	5,496	5,702	6,956	6,956	0,80	12,34
13	6,550	5,232	4,806	5,960	6,030	0,69	12,11
14	7,450	5,940	4,995	6,894	6,894	0,97	15,09
15	9,250	7,905	5,269	8,452	8,452	1,53	19,44
16	7,000	5,380	4,887	6,440	6,440	0,87	14,38
21	8,350	7,167	6,173	8,014	8,014	0,88	11,69
22	7,625	6,356	5,978	7,560	7,560	0,79	11,21
23	10,175	9,196	8,890	8,400	8,760	0,67	7,41
24	9,000	7,695	7,458	9,000	9,000	0,78	9,30
25	7,750	6,649	6,270	7,654	7,654	0,69	9,54
26	7,025	5,715	4,678	7,244	7,244	1,15	17,95
31	10,100	9,141	8,431	9,868	9,868	0,69	7,27
32	7,500	7,843	7,370	8,540	8,540	0,56	7,01
33	6,825	5,346	4,717	6,720	6,720	0,97	16,00
34	6,525	5,519	5,830	6,610	6,610	0,51	8,20
35	8,325	7,203	6,620	8,212	8,212	0,76	9,89
36	6,025	6,460	5,660	7,348	7,348	0,77	11,66
41	9,000	8,368	7,293	8,444	8,708	0,65	7,74
42	7,525	6,251	5,690	6,530	7,136	0,72	10,92
43	9,400	8,420	7,578	8,904	8,996	0,70	8,06
44	7,850	6,410	4,319	6,790	7,306	1,35	20,69
45	7,575	7,158	6,890	7,500	7,978	0,42	5,60
46	6,500	5,305	4,804	5,483	6,020	0,66	11,66
51	9,125	7,704	8,683	8,450	8,450	0,52	6,07
52	8,300	6,904	6,503	7,500	7,884	0,73	9,77
53	8,425	7,743	6,223	7,184	7,622	0,81	10,92
54	8,975	7,202	7,324	8,480	8,480	0,78	9,70
55	8,225	6,706	6,475	8,024	8,024	0,83	11,08
56	6,425	5,588	4,668	5,486	6,120	0,67	11,91

DP(ent)	1,13	1,18	1,32	1,09	1,01	DPm(ent mét)	CVm(ent mét)
CV(ent)	14,12	17,16	21,02	14,35	12,99	0,78	10,98

DPm(ent. am) 1,14

CVm(ent. am) 15,93

	Cálcio					DP	CV
	Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr HCl 1mol/L	Extr HCl 1mol/L+d		
11	8,10	6,40	6,40	8,70	6,40	1,12	15,50
12	8,60	6,00	5,70	8,45	6,60	1,37	19,35
13	9,20	6,70	5,20	8,80	6,40	1,69	23,29
14	9,50	7,20	5,00	9,75	7,00	1,97	25,58
15	7,60	5,60	5,40	7,50	5,60	1,11	17,48
16	8,60	5,80	5,00	9,10	6,00	1,83	26,49
21	9,60	6,10	6,00	9,50	7,00	1,79	23,39
22	6,70	5,00	4,50	8,50	6,00	1,57	25,61
23	8,55	5,20	5,10	9,10	6,40	1,87	27,17
24	9,30	5,60	5,90	8,60	7,00	1,63	22,39
25	9,25	6,60	6,50	9,50	6,80	1,51	19,51
26	8,40	6,00	5,50	8,75	6,40	1,47	20,96
31	8,10	5,10	4,60	8,10	6,60	1,64	25,16
32	9,80	6,20	6,20	9,25	7,60	1,68	21,48
33	9,45	5,80	4,90	9,10	7,00	2,00	27,54
34	9,60	7,50	7,20	9,20	7,60	1,10	13,34
35	8,55	5,60	5,00	8,45	7,80	1,66	23,50
36	7,60	4,90	4,60	7,25	6,00	1,35	22,21
41	8,95	6,20	5,20	8,75	6,00	1,71	24,41
42	9,60	6,40	6,10	9,00	7,00	1,58	20,76
43	7,10	4,90	4,40	7,90	5,60	1,48	24,73
44	9,20	5,90	5,20	8,90	7,80	1,78	24,12
45	9,15	5,50	5,90	9,40	6,40	1,86	25,58
46	9,60	6,50	6,00	9,50	6,80	1,73	22,54
51	9,10	6,10	6,40	8,45	6,60	1,35	18,43
52	8,60	5,00	5,30	8,40	7,00	1,68	24,51
53	9,25	5,80	6,00	9,75	7,00	1,84	24,30
54	8,70	6,30	4,40	7,40	5,60	1,65	25,48
55	9,15	4,90	5,40	8,10	6,20	1,81	26,84
56	9,80	5,20	5,50	9,50	6,60	2,19	29,95

DP(ent)	0,80	0,68	0,70	0,68	0,61	DPm(ent mét)	CVm(ent mét)
CV(ent)	9,02	11,56	12,72	7,72	9,23	1,63	23,05

DPm(ent. am) 0,69

CVm(ent. am) 10,05

Magnésio							
	Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr HCl 1mol/L	Extr HCl 1mol/L+d	DP	CV
11	7,50	7,50	6,20	7,35	8,80	0,92	12,34
12	7,30	7,60	6,50	7,70	8,80	0,83	10,93
13	8,95	9,90	9,00	9,25	9,60	0,41	4,34
14	8,50	8,90	6,60	8,70	9,20	1,03	12,27
15	7,00	7,80	7,40	7,60	8,60	0,59	7,73
16	9,00	9,10	7,60	9,70	10,00	0,93	10,20
21	7,60	8,60	6,90	9,45	9,40	1,12	13,37
22	5,60	7,40	6,00	7,60	8,00	1,05	15,24
23	7,20	7,40	5,90	7,80	8,60	0,99	13,36
24	8,40	8,60	7,70	8,30	9,80	0,77	9,00
25	8,40	9,50	7,90	9,50	9,80	0,82	9,12
26	8,35	9,40	7,30	9,35	10,20	1,12	12,54
31	6,90	7,40	5,50	7,00	8,40	1,05	14,85
32	7,80	8,70	6,80	8,20	9,40	0,98	11,93
33	8,70	9,30	6,90	9,60	10,00	1,21	13,65
34	9,75	11,20	10,90	10,15	11,20	0,66	6,18
35	9,15	9,80	9,00	9,30	10,60	0,65	6,79
36	7,85	8,80	7,00	8,10	9,40	0,92	11,15
41	8,10	8,20	7,10	8,25	8,40	0,52	6,49
42	8,05	8,70	6,60	7,95	8,40	0,81	10,15
43	6,85	7,70	5,50	7,70	8,00	1,02	14,23
44	7,95	8,80	5,80	8,55	9,00	1,30	16,24
45	8,90	9,10	8,80	9,55	9,80	0,43	4,65
46	9,45	10,40	9,40	9,60	10,20	0,46	4,68
51	7,25	8,20	7,20	7,30	8,60	0,65	8,39
52	7,95	8,50	6,90	8,40	9,00	0,79	9,72
53	8,70	8,00	8,90	9,95	10,00	0,86	9,41
54	7,70	9,30	6,20	7,90	8,60	1,16	14,60
55	9,35	9,20	7,90	9,00	10,20	0,83	9,05
56	11,65	11,00	10,80	12,80	12,00	0,80	6,91
DP(ent)	1,12	1,01	1,42	1,18	0,94	DPm(ent mét)	CVm(ent mét)
CV(ent)	13,68	11,53	19,12	13,53	9,98	0,86	10,32
DPm(ent. am) 1,13				CVm(ent. am) 13,57			

Ferro							
	Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr HCl 1mol/L	Extr HCl 1mol/L+d	DP	CV
11	63,50	48,00	58,00	41,00	40,00	10,38	20,72
12	63,50	48,00	48,00	45,50	36,00	9,88	20,49
13	65,00	54,00	51,00	56,50	46,00	7,05	12,94
14	62,00	64,00	41,00	42,50	50,00	10,71	20,64
15	67,50	60,00	49,00	35,50	42,00	13,02	25,63
16	64,00	47,00	44,00	40,00	54,00	9,44	18,97
21	62,50	60,00	41,00	35,50	40,00	12,48	26,12
22	72,50	68,00	48,00	45,50	48,00	12,78	22,67
23	64,50	70,00	57,00	49,00	46,00	10,12	17,66
24	52,50	62,00	50,00	41,00	38,00	9,58	19,66
25	60,00	45,00	41,00	30,50	38,00	10,93	25,49
26	62,50	52,00	50,00	38,00	42,00	9,52	19,46
31	68,00	48,00	47,00	54,00	52,00	8,44	15,68
32	75,00	54,00	53,00	52,00	64,00	9,86	16,55
33	85,00	68,00	50,00	42,50	52,00	17,01	28,60
34	76,00	50,00	54,00	45,00	52,00	11,99	21,65
35	76,00	54,00	48,00	41,50	46,00	13,57	25,55
36	83,00	55,00	55,00	40,50	58,00	15,40	26,42
41	69,00	51,00	43,00	45,00	30,00	14,21	29,84
42	72,50	50,00	46,00	41,50	46,00	12,28	23,99
43	78,00	54,00	41,00	47,50	66,00	14,81	25,84
44	73,50	53,00	63,00	43,50	60,00	11,21	19,13
45	67,00	48,00	62,00	41,50	60,00	10,57	18,97
46	61,50	50,00	37,00	35,00	56,00	11,62	24,26
51	58,00	52,00	40,00	36,00	62,00	11,26	22,70
52	66,00	62,00	63,00	44,50	68,00	9,36	15,43
53	82,50	77,00	67,00	48,50	60,00	13,52	20,18
54	59,00	75,00	73,00	34,50	32,00	20,55	37,56
55	71,50	54,00	49,00	41,50	50,00	11,18	21,02
56	70,50	54,00	52,00	41,50	52,00	10,45	19,34
DP(ent)	7,86	8,53	8,65	5,88	10,08	DPm(ent mét)	CVm(ent mét)
CV(ent)	11,50	15,17	17,06	13,81	20,36	11,77	22,11
DPm(ent. am) 8,20				CVm(ent. am) 15,58			

Manganés							
	Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr HCl 1mol/L	Extr HCl 1mol/L+d	DP	CV
11	800,00	1185,00	1064,00	1279,00	1374,00	222,19	19,48
12	787,50	1001,00	912,00	1046,00	1162,00	141,06	14,37
13	906,50	1211,00	1122,00	1160,50	1200,00	124,41	11,11
14	655,00	791,00	640,00	842,00	960,00	133,75	17,20
15	1552,50	1355,00	1090,00	1348,00	1488,00	177,68	13,00
16	540,00	690,00	580,00	694,50	860,00	124,56	18,51
21	1426,50	1314,00	1081,00	1440,00	1496,00	165,01	12,21
22	650,00	962,00	715,00	1008,00	1160,00	212,03	23,59
23	900,00	1124,00	929,00	1165,00	1166,00	131,40	12,43
24	620,00	752,00	648,00	745,00	932,00	122,37	16,55
25	744,00	879,00	750,00	873,00	1084,00	137,91	15,93
26	1539,00	1521,00	1308,00	1585,00	1696,00	141,45	9,25
31	722,00	740,00	645,00	710,00	924,00	104,60	13,98
32	1533,00	1441,00	1233,00	1379,00	1608,00	144,43	10,04
33	1440,00	1342,00	1114,00	1525,00	1536,00	173,57	12,47
34	1113,00	1052,00	1050,00	1084,50	1272,00	91,89	8,25
35	1057,50	986,00	868,00	962,00	1196,00	122,29	12,06
36	800,00	824,00	723,00	874,00	1020,00	110,41	13,02
41	1401,00	1290,00	1142,00	1465,00	1492,00	143,64	10,58
42	1440,00	1360,00	1147,00	1445,00	1484,00	135,29	9,84
43	768,50	900,00	761,00	974,00	1060,00	129,83	14,54
44	468,50	496,00	316,00	660,00	614,00	134,97	26,42
45	900,50	932,00	798,00	920,00	1116,00	115,04	12,33
46	859,50	833,00	720,00	840,00	1008,00	102,86	12,07
51	1137,00	1036,00	1048,00	1046,50	1220,00	79,69	7,26
52	1158,00	1074,00	962,00	1146,50	1258,00	109,85	9,81
53	873,00	818,00	785,00	976,00	1098,00	127,63	14,03
54	810,00	920,00	724,00	817,50	1008,00	109,80	12,83
55	804,00	752,00	796,00	865,00	1030,00	108,70	12,80
56	362,50	450,00	318,00	401,50	508,00	74,12	18,17
DP(ent)	340,69	271,71	248,27	291,21	275,61	DPm(ent mét)	CVm(ent mét)
CV(ent)	35,53	27,14	28,66	27,93	23,60	131,75	13,80
DPm(ent. am) 285,50				CVm(ent. am) 28,57			

Cobre							
	Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr HCl 1mol/L	Extr HCl 1mol/L+d	DP	CV
11	8,50	9,00	8,00	10,00	8,00	0,84	9,62
12	8,50	7,00	6,00	9,00	8,00	1,20	15,64
13	10,00	10,00	8,00	10,50	8,00	1,20	12,95
14	9,00	7,00	6,00	9,00	6,00	1,52	20,49
15	9,00	6,00	8,00	9,00	8,00	1,22	15,31
16	9,50	8,00	7,00	10,50	8,00	1,39	16,13
21	10,50	8,00	7,00	11,00	8,00	1,75	19,62
22	8,50	8,00	7,00	10,00	10,00	1,30	14,99
23	10,00	7,00	7,00	11,00	8,00	1,82	21,12
24	10,00	8,00	6,00	10,50	8,00	1,80	21,21
25	8,50	7,00	8,00	9,00	6,00	1,20	15,64
26	10,50	8,00	7,00	11,50	8,00	1,90	21,15
31	11,00	7,00	6,00	12,00	10,00	2,59	28,14
32	10,00	7,00	6,00	12,00	8,00	2,41	28,00
33	9,50	7,00	7,00	10,50	8,00	1,56	18,54
34	9,50	8,00	7,00	9,50	8,00	1,08	12,90
35	10,50	9,00	8,00	11,00	10,00	1,20	12,41
36	9,50	7,00	7,00	10,00	6,00	1,75	22,11
41	10,00	7,00	8,00	11,00	10,00	1,64	17,86
42	11,00	7,00	8,00	12,50	12,00	2,46	24,35
43	9,50	7,00	6,00	10,00	10,00	1,87	22,01
44	10,00	9,00	9,00	10,00	8,00	0,84	9,09
45	11,00	7,00	8,00	11,00	8,00	1,87	20,79
46	10,00	6,00	8,00	9,50	6,00	1,88	23,85
51	10,00	5,00	8,00	10,50	8,00	2,17	26,12
52	11,50	7,00	8,00	10,00	10,00	1,79	19,23
53	10,00	5,00	6,00	10,00	8,00	2,28	29,24
54	10,50	7,00	7,00	10,50	8,00	1,78	20,72
55	10,00	7,00	7,00	9,00	8,00	1,30	15,90
56	11,50	8,00	8,00	12,00	12,00	2,11	20,48
DP(ent)	0,84	1,09	0,86	0,98	1,52	DPm(ent mét)	CVm(ent mét)
CV(ent)	8,49	14,91	11,87	9,40	18,12	1,66	19,19
DPm(ent. am) 1,06				CVm(ent. am) 12,56			

Zinco							
	Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr HCl 1mol/L	Extr HCl 1mol/L+d	DP	CV
11	30,50	25,00	28,00	33,50	30,00	3,15	10,72
12	24,00	15,00	26,00	29,50	30,00	6,07	24,36
13	19,00	10,00	15,00	22,00	26,00	6,19	33,63
14	23,50	13,00	18,00	24,50	24,00	4,99	24,24
15	35,00	28,00	19,00	40,00	40,00	8,96	27,66
16	36,00	28,00	28,00	40,50	38,00	5,79	16,99
21	37,50	40,00	35,00	47,00	46,00	5,25	12,77
22	28,00	33,00	36,00	43,50	44,00	6,88	18,64
23	37,50	32,00	36,00	44,50	42,00	4,94	12,87
24	24,50	19,00	18,00	29,00	30,00	5,53	22,93
25	28,50	28,00	30,00	34,50	34,00	3,06	9,88
26	39,00	42,00	35,00	44,50	46,00	4,41	10,68
31	22,50	21,00	22,00	29,00	32,00	4,89	19,34
32	31,00	24,00	28,00	33,50	34,00	4,16	13,82
33	21,50	10,00	12,00	18,50	20,00	5,09	31,05
34	34,50	36,00	34,00	38,00	38,00	1,88	5,22
35	38,00	36,00	35,00	42,50	44,00	3,97	10,17
36	16,50	13,00	16,00	19,50	20,00	2,85	16,77
41	62,00	66,00	56,00	60,00	64,00	3,85	6,25
42	33,00	29,00	32,00	37,00	36,00	3,21	9,61
43	31,00	25,00	29,00	37,50	36,00	5,12	16,15
44	35,50	23,00	20,00	36,00	36,00	7,92	26,33
45	35,50	32,00	32,00	39,50	40,00	3,88	10,85
46	25,50	18,00	20,00	26,00	26,00	3,81	16,51
51	38,00	32,00	37,00	40,50	42,00	3,85	10,15
52	31,00	23,00	30,00	37,00	36,00	5,59	17,82
53	29,00	22,00	26,00	36,00	36,00	6,18	20,74
54	17,50	13,50	15,00	20,00	20,00	2,93	17,03
55	23,00	18,00	22,00	28,00	28,00	4,27	17,92
56	14,00	19,00	12,00	16,50	20,00	3,35	20,53
DP(ent)	9,34	11,52	9,56	9,81	9,70	DPm(ent mét)	CVm(ent mét)
CV(ent)	31,06	44,67	35,77	28,62	28,04	4,73	17,05

DPm(ent. am) 9,98

CVm(ent. am) 33,63

Alumínio							
	Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr HCl 1mol/L	Extr HCl 1mol/L+d	DP	CV
11	350,00	410,00	410,00	420,00	420,00	29,50	7,34
12	415,00	380,00	330,00	350,00	400,00	35,00	9,33
13	560,00	560,00	540,00	530,00	520,00	17,89	3,30
14	575,00	510,00	440,00	480,00	500,00	49,30	9,84
15	565,00	530,00	450,00	500,00	480,00	44,44	8,80
16	545,00	450,00	420,00	475,00	440,00	48,40	10,39
21	515,00	440,00	380,00	465,00	460,00	48,81	10,80
22	525,00	440,00	400,00	405,00	420,00	51,06	11,66
23	545,00	450,00	420,00	410,00	420,00	55,72	12,41
24	545,00	500,00	460,00	465,00	480,00	34,46	7,03
25	465,00	430,00	420,00	415,00	440,00	19,81	4,56
26	465,00	430,00	400,00	430,00	440,00	23,35	5,39
31	400,00	340,00	310,00	340,00	380,00	35,78	10,11
32	605,00	530,00	500,00	515,00	480,00	47,88	9,10
33	535,00	520,00	390,00	440,00	460,00	59,41	12,67
34	420,00	420,00	380,00	355,00	400,00	27,84	7,05
35	580,00	560,00	460,00	490,00	520,00	49,19	9,42
36	530,00	520,00	400,00	450,00	460,00	53,57	11,35
41	480,00	460,00	400,00	420,00	440,00	31,62	7,19
42	480,00	460,00	400,00	400,00	420,00	36,33	8,41
43	430,00	350,00	300,00	300,00	380,00	55,41	15,74
44	395,00	360,00	270,00	295,00	360,00	51,65	15,37
45	570,00	450,00	410,00	415,00	440,00	65,35	14,30
46	575,00	480,00	420,00	475,00	460,00	57,07	11,84
51	530,00	460,00	410,00	470,00	460,00	42,78	9,18
52	525,00	470,00	400,00	440,00	440,00	46,37	10,19
53	430,00	430,00	350,00	385,00	400,00	33,62	8,42
54	480,00	410,00	470,00	400,00	420,00	36,47	8,36
55	495,00	390,00	370,00	420,00	440,00	48,43	11,45
56	325,00	280,00	280,00	270,00	360,00	38,34	12,65
DP(ent)	72,52	66,28	60,54	64,56	41,47	DPm(ent mét)	CVm(ent mét)
CV(ent)	14,65	14,82	15,15	15,34	9,47	42,49	9,79

DPm(ent. am) 61,07

CVm(ent. am) 13,88